

# Entwicklung neuer P,N-Liganden und ihre Anwendungen in der Iridium-katalysierten Hydrierung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern

## Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

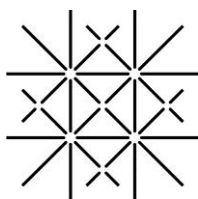
von

**Lars Tröndlin**

aus

Schliengen, Deutschland

Basel, 2012



UNI  
BASEL

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie;  
detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über  
<http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

ISBN 978-3-8439-0265-6

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag von

Prof. Dr. Andreas Pfaltz  
Prof. Dr. Helma Wennemers

Basel, den 22.02.2011

Prof. Dr. Martin Spiess  
Dekan

© Verlag Dr. Hut, München 2011  
Sternstr. 18, 80538 München  
Tel.: 089/66060798  
[www.dr.hut-verlag.de](http://www.dr.hut-verlag.de)

**Die Informationen in diesem Buch wurden mit großer Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden. Verlag, Autoren und ggf. Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für eventuell verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.**

Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der Vervielfältigung und Verbreitung in besonderen Verfahren wie fotomechanischer Nachdruck, Fotokopie, Mikrokopie, elektronische Datenaufzeichnung einschließlich Speicherung und Übertragung auf weitere Datenträger sowie Übersetzung in andere Sprachen, behält sich der Autor vor.

1. Auflage 2011

*für Karin*





*Die schönste Freude erlebt man immer da,  
wo man sie am wenigsten erwartet hat.*

Antoine de Saint-Exupéry

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Pfaltz im Zeitraum von Juli 2006 bis Januar 2011 am Departement Chemie der Universität Basel angefertigt.

# ***Danksagung***

Meinem geschätzten Doktorvater Prof. Dr. Andreas Pfaltz danke ich ganz herzlich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die interessante Themenstellung. Besonders bedanken möchte ich mich dabei für sein entgegengebrachtes Vertrauen, seine Unterstützung und Beratung sowie die Freiheit in der Ausarbeitung dieser Themen.

Bei Frau Prof. Dr. Helma Wennemers möchte ich mich für die freundliche Übernahme des Korreferates bedanken und bei Herrn Prof. Dr. Edwin Constable für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein besonderer Dank gilt Marina Mambelli Johnson, die zahlreiche administrative Aufgaben mit den Behörden und allfällige organisatorische Tätigkeiten während dieser Doktorarbeit mir und dem Rest der Arbeitsgruppe von den Schultern genommen hat. Ein ganz spezielles Dankeschön gilt ihr für die zahlreichen Mittagspausen, die ich mit ihr verbringen durfte, bei denen ich in den Genuss ihrer hervorragenden Kochkünste kommen durfte. Grazie!

Ein großes Dankeschön gilt Christian Ebner, Dr. René Tannert sowie meinen geschätzten ehemaligen Gruppenmitgliedern Dr. Constanze Müller und Dr. Axel Franzke, die in stundenlanger Arbeit um die Korrektur dieses Manuskripts bemüht waren. Danke!

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Dr. Pablo Mauleón, der in der letzten Zeit zahlreiche englische Texte für mich korrigiert und verbessert hat. Muchas gracias!

Besonderer Dank geht an Jaroslav Padevet, der mir bei zahlreichen Computerproblemen geholfen hat und speziell beim Sichern meiner ganzen Daten des alten Laptops, als dieser gegen Ende meines Zusammenschreibens den Geist aufgab. Mockrát dekuji!

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Laborkollegen, Mitbewohner und Studienkollegen Dominik Frank, der mit mir in den letzten Jahren sehr viel Zeit verbracht hat und mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Vergelt's Gott!

Bei Frau Esther Hörmann möchte ich mich bedanken für die Zusammenarbeit bei dem Aliskiren-Projekt, dass dank ihrer Mithilfe zu einem erfolgreichen Abschluss kam.

Für die zahlreichen Aufnahmen von zweidimensionalen NMR-Spektren möchte ich mich bei Jaroslav Padevet, Dr. Ivana Fleischer und Dr. Björn Gschwend bedanken.

Für die Messungen zahlreicher Elementaranalysen und Massenspektren danke ich der analytischen Abteilung der Universität Basel, Dr. Heinz Nadig und Werner Kirsch.

Ein ganz besonderer Dank geht an Maurus Maier, der ebenfalls maßgeblich an der Ausführung dieser Arbeit beteiligt war, in dem er mir ein Büro zur Verfügung stellte. Andreas Koller, Francis Cabrera, Manuel Hermida, Sascha Pfleumer und Roxan Küttel danke ich für die kompetente technische Unterstützung bei jeglichen Defekten von Geräten aller Art.

Ein weiterer Dank gilt der Materialverwaltung um Markus Hauri und Roy Lips, die auch spezielle Wünsche erfüllen konnten.

Außerdem möchte ich mich bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die freundliche und produktive Atmosphäre bedanken. Nicht zu vergessen die zahlreichen „Kurzzeit-Mitarbeiter“ im Labor 204, die die Arbeit interessanter und aufregender gestalteten!

Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem Schweizer Nationalfonds und der Universität Basel.

Schließlich möchte ich meiner Familie danken, die mich seit Jahren in meinem Studium unterstützt hat, ohne genau zu verstehen was ich eigentlich mache.

Zu guter Letzt geht ein ganz großes Dankeschön an meine Freundin Karin, für ihr Verständnis und ihre Geduld und für ihre zahlreichen Opfer, die sie in den letzten Jahren und vor allen in den letzten Wochen für mich erbracht hat.

**DANKE!**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Chiralität	1
1.2 Asymmetrische Katalyse	2
1.3 Asymmetrische Hydrierung	4
1.4 Aufgabenstellung	14
1.5 Literatur	15
<b>2. Entwicklung neuer P,N-Liganden für die Iridium-katalysierte Hydrierung</b>	<b>21</b>
2.1 Allgemeines	21
2.2 Aufgabenstellung	21
2.3 Synthese der P,N-Liganden	22
2.4 Synthese der Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe	27
2.5 Ergebnisse der Hydrierungen	30
2.6 Zusammenfassung und Ausblick	49
2.7 Literatur	53
<b>3. <math>\alpha,\beta</math>-Ungesättigte Carbonsäureester</b>	<b>55</b>
3.1 Allgemeines	55
3.2 Aufgabenstellung	59
3.3 Synthese $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäureester	60
3.3.1 Verwendete Substrate	61
3.4 Enantioselektive Hydrierung von $\alpha$ -methylierten Carbonsäureestern	63
3.5 Enantioselektive Hydrierung von $\beta$ -methylierten Carbonsäureestern	94
3.6 Enantioselektive Hydrierung von Allylalkoholen	100
3.7 Zusammenfassung und Ausblick	108
3.8 Literatur	112
<b>4. Synthese neuer Phosphin-Imidazolin-Liganden</b>	<b>115</b>
4.1 Allgemeines	115
4.2 Aufgabenstellung	119
4.3 Synthesen der Phosphin-Imidazolin-Liganden	121
4.3.1 Retrosynthetische Betrachtung	121
4.3.2 Synthese der Phosphin-Imidazolin-Liganden (Methode A)	123
4.3.3 Synthese der Phosphin-Imidazolin-Liganden (Methode B)	126

4.3.4 Synthese der Phosphin-Imidazolin-Liganden (Methode C)	132
4.3.5 Synthese der Phosphin-Imidazolin-Liganden (Methode D)	139
<b>4.4 Synthese der Phosphin-Sulfonyl-Imidazolin-Liganden</b>	<b>142</b>
4.5 Ergebnisse der Hydrierungen	152
4.6 Zusammenfassung und Ausblick	169
4.7 Literatur	172
<b>5. Hydrierung von Platensimycin-Zwischenprodukten</b>	<b>177</b>
5.1 Hydrierung von 6-Methoxy-3,4-dihydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester	180
5.2 Hydrierung des tetracyclischen Zwischenproduktes in der Platensimycin-Synthese	185
5.3 Hydrierung des tetracyclischen Dienons in größerem Maßstab	196
5.4 Zusammenfassung und Ausblick	197
5.5 Literatur	199
<b>6. Hydrierung von Aliskiren-Bausteinen</b>	<b>201</b>
6.1 Allgemeines	201
6.2 Aufgabenstellung	204
6.3 Synthese der $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester	205
6.4 Enantioselektive Hydrierung der Carbonsäureester	206
6.5 Zusammenfassung	218
6.6 Literatur	220
<b>7. Zusammenfassung / Summary</b>	<b>223</b>
<b>8. Experimenteller Teil</b>	<b>227</b>
8.1 Allgemeines	227
8.1.1 Arbeitstechniken und Chemikalien	227
8.1.2 Analytische Methoden	227
<b>9. Diazaphospholidin-Ligandsynthesen</b>	<b>230</b>
9.1 Chirale Diamine	230
9.2 ( <i>R,R</i> )-P,N-Liganden	233
9.3 ( <i>S,S</i> )-P,N-Liganden	240
9.4 Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe	249
9.4.1 ( <i>R,R</i> )-Iridium-Komplexe	249
9.4.2 ( <i>S,S</i> )-Iridium-Komplexe	257

<b>10. Phosphin-Imidazolin-Komplexe</b>	<b>268</b>
10.1 Phosphin-Imidazolin-Ligandsynthesen	268
10.2 Phosphin-Imidazolin-Iridium-Komplexe	290
10.3 Sonstige Synthesen zu den Imidazolin-Liganden	299
<b>11. Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplexe</b>	<b>306</b>
11.1 Sulfonyl-Imidazolin-Ligandsynthesen	306
11.2 Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplexe	317
<b>12. Substratsynthesen</b>	<b>323</b>
<b>13. Platensimycin-Zwischenprodukte</b>	<b>337</b>
<b>14. Aliskiren-Zwischenstufen</b>	<b>339</b>
14.1 Synthesen der Zwischenstufen	339
14.2 Analytik der hydrierten Zwischenprodukte	346
<b>15. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hochdruckhydrierung</b>	<b>351</b>
<b>16. Anhang Kristallstruktur</b>	<b>352</b>
<b>17. Literatur zum experimentellen Teil</b>	<b>354</b>
<b>18. Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>355</b>





# 1. Einleitung

## 1.1 Chiralität

Die menschlichen Hände oder rechts- und linksdrehende Gebilde wie Schneckenhäuser oder Wendeltreppen gleichen sich wie Bild und Spiegelbild, sind aber dennoch nicht identisch. Sie sind spiegelbildlich gebaut und können trotz Drehen und Wenden nicht zur Deckung gebracht werden. Diese Eigenschaft wird als „Chiralität“ bezeichnet. Der Begriff der Chiralität wurde 1884 von *Lord Kelvin* geprägt. Er nannte geometrische Formen chiral, wenn sie mit ihrem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden können. Das Wort „Chiralität“ leitet sich vom Stamm des Griechischen Wortes für „Hand“ („χείρ“) ab. Die spiegelbildlich gebauten Paare werden dann „Enantiomere“ genannt. In der Chemie werden Stereoisomere, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten, aber nicht zur Deckung gebracht werden können, ebenfalls als Enantiomere bezeichnet. Die chemischen und die meisten physikalischen Eigenschaften der beiden Enantiomere eines chiralen Moleküls sind identisch. Sie können jedoch zum Einen durch ihre optischen Eigenschaften unterschieden werden, d. h. sie drehen die Ebene des polarisierten Lichtes in entgegengesetzte Richtungen. Zum Anderen treten sie mit einer chiralen Umgebung unterschiedlich in Wechselwirkung, was häufig zu verschiedenen physiologischen Eigenschaften der Enantiomere führt. Als Beispiele seien hier Carvon und Limonen erwähnt. Das (*S*)-Carvon ((*S*)-**1**) riecht nach Kümmel, (*R*)-Carvon ((*R*)-**1**) nach Pfefferminze, das (*S*)-Limonen ((*S*)-**2**) nach Zitronen und das (*R*)-Limonen ((*R*)-**2**) nach Orangen (Abbildung 1.1).<sup>[1]</sup>

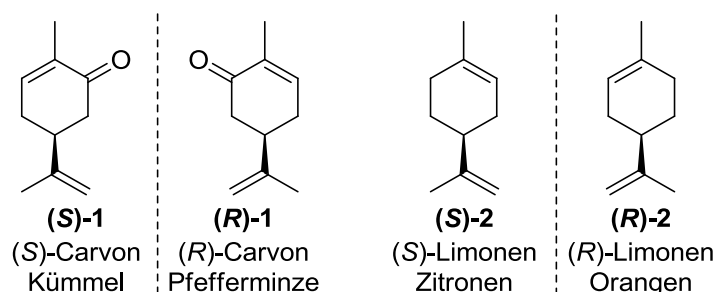


Abbildung 1.1: Carvon und Limonen.

Die unterschiedlichen physiologischen Eigenschaften haben auch zur Konsequenz, dass z. B. bei medizinischen Wirkstoffen die gewünschten Aktivitäten häufig nur von einem Enantiomer

ausgehen. Das andere Enantiomer ist häufig problematisch, da es beispielsweise nicht die gewünschte oder sogar schädliche Wirkungen zeigen kann.

Für die Synthese enantiomerenreiner Verbindungen stehen zahlreiche Möglichkeiten zur Verfügung: Die am häufigsten verwendete Methode ist die Racematspaltung, bei der allerdings nur maximal 50% des gewünschten Enantiomers erhalten werden.<sup>[2]</sup> Eine modernere Methode ist die dynamisch kinetische Racematspaltung (DKR) bzw. die dynamische kinetische asymmetrische Transformation (DYKAT), bei der theoretisch bis zu 100% eines Enantiomers erhalten werden können.<sup>[3]</sup>

Eine weitere Methode ist die Verwendung von natürlich vorkommenden chiralen Verbindungen (wie Terpenen, Alkaloiden, Kohlenhydraten oder Aminosäuren) aus dem sogenannten „chiral pool“.<sup>[4]</sup> Allerdings können nur Bausteine verwendet werden, welche in der Natur verfügbar sind und leicht gewonnen werden können. Aus diesem Grund ist auch meist nur ein Enantiomer der gewünschten Verbindung nutzbar.

Als nächster Punkt ist die stereoselektive, chemische Synthese zu nennen. Dabei wird mit Hilfe von chiralen Auxiliaren gearbeitet oder durch enantioselektive Katalysatoren das gewünschte Produkt ausgehend von prochiralen Edukten erhalten.<sup>[5]</sup>

An Bedeutung zugenommen haben in den letzten Jahren auch die enzymatischen und mikrobiologischen asymmetrischen Reaktionen. Hier werden Biokatalysatoren wie Enzyme oder ganze Mikroorganismen verwendet.

## 1.2 Asymmetrische Katalyse

2001 wurden *B. Sharpless*, *R. Noyori* und *W. S. Knowles* für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.<sup>[1b]</sup>

Die Definition des Katalysators wurde schon 1902 durch *W. Ostwald* festgelegt. Ein Katalysator setzt die Aktivierungsenergie zum Ablauf einer bestimmten Reaktion herab und erhöht hierdurch die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne im Endprodukt der Reaktion zu erscheinen.

Wenn man sich das Energieprofil solcher Reaktionen anschaut, stellt man fest, dass die Ursache für das im Überschuss erhaltene Enantiomer mit den unterschiedlichen Energiedifferenzen der Reaktionsverläufe der beiden Enantiomere zu tun haben muss (*Abbildung 1.2*). Die Energiedifferenzen steigen mit den jeweiligen Enantiomerenüberschüssen nicht linear an sondern exponentiell.

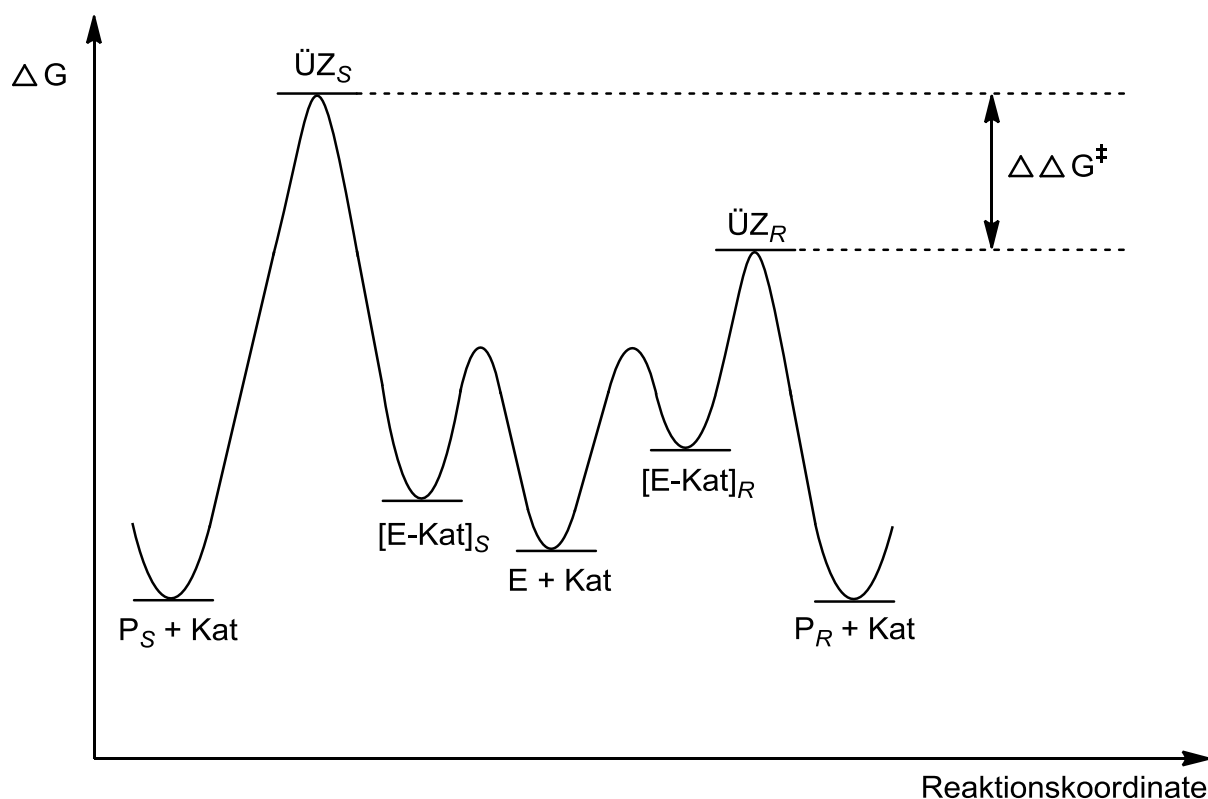


Abbildung 1.2: Energiediagramm einer katalysierten Reaktion.

Das prochirale Edukt E kann zusammen mit dem chiralen Katalysator Kat zwei verschiedene diastereomere Komplexe  $[E-Kat]_S$  und  $[E-Kat]_R$  bilden, die sich in ihrer relativen Energie zueinander unterscheiden können. Die Lage dieses vorgelagerten, schnellen Gleichgewichts spielt in dem hier gezeigten Beispiel keine Rolle für den Ausgang der Reaktion (Curtin-Hammett Prinzip).<sup>[6]</sup> Mit Durchschreiten der Übergangszustände  $\ddot{U}Z_S$  und  $\ddot{U}Z_R$  entstehen die energetisch gleichen, enantiomeren Produkte  $P_S$  und  $P_R$ .

Das Verhältnis von (R)- zu (S)-Produkt hängt nur von der Differenz der energetischen Lagen der Übergangszustände  $\Delta\Delta G^\ddagger$  ab.

Gleichung 1.1:

$$\frac{[R]}{[S]} = e^{-\frac{\Delta\Delta G^\ddagger}{RT}} \longleftrightarrow \Delta\Delta G^\ddagger = -RT \ln\left(\frac{[R]}{[S]}\right)$$

So entspricht einem Enantiomerenüberschuss von 90% *ee* ( $[R] = 0.95$ ,  $[S] = 0.05$ ) einer Energiedifferenz von 7.3 kJ/mol (1.7 kcal/mol). Ein Anstieg von 30% *ee* auf 70% *ee* ist hinsichtlich der Enantiomerenüberschüsse beachtlich, stellt energetisch gesehen aber eine ebenso große Differenz dar wie eine Zunahme von 97% *ee* auf 99% *ee* ( $\Delta\Delta G^\ddagger = 2.7$  kJ/mol).

### 1.3 Asymmetrische Hydrierung

Die Übergangsmetall-katalysierte asymmetrische Hydrierung von prochiralen Doppelbindungen stellt eine der effizientesten und atomökonomischsten Methode dar, um chirale Komponenten herzustellen. Diese Methode genießt zunehmende Aufmerksamkeit in der akademischen Forschung und der industriellen Produktion. In diesem Forschungsgebiet ist die Suche nach neuen Katalysatoren mit möglichst hoher Aktivität und Enantioselektivität das Hauptthema und eine andauernde Herausforderung.

Heutzutage ist die asymmetrische Hydrierung die am weitesten verwendete und am besten bewährte katalytische Methode zur Herstellung optisch aktiver Verbindungen. Hohe Enantioselektivitäten, niedrige Katalysatorbeladungen, quantitative Ausbeuten, perfekte Atomökonomie und milde Bedingungen sind attraktive Merkmale dieser Reaktionen.<sup>[5,7]</sup>

Die enantioselektive Hydrierung von funktionalisierten Alkenen ist ein sehr gut erforschtes Gebiet. Eine Vielzahl von Rhodium- und Ruthenium-Katalysatoren sind für unterschiedliche Substrate bekannt. Die unfunktionalisierten Alkene hingegen sind deutlich problematischer, da sie über keine polare Gruppe verfügen, die an den Katalysator koordinieren könnte. Daher zeigen die meisten etablierten Katalysatoren für unfunktionalisierte Substrate eher niedrige Enantioselektivitäten.

Wasserstoff ist in Abwesenheit eines Katalysators sehr stabil und geht keine Reaktionen mit organischen Verbindungen ein. Allerdings kann Wasserstoff in Anwesenheit von Übergangsmetallen oder deren Komplexe aktiviert werden und so auf ungesättigte organische Verbindungen übertragen werden.

Inzwischen sind zahlreiche heterogene und homogene Katalysatoren für die Hydrierung von Alkenen bekannt.<sup>[5,7]</sup> 1965 entwickelten unabhängig voneinander *R. Coffey*<sup>[8]</sup> und *G. Wilkinson*<sup>[9]</sup> den wohl bekanntesten achiralen Katalysator für die homogene Katalyse. Er ist nach *G. Wilkinson* als Wilkinson-Katalysator ( $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ ) benannt. Als erstes Beispiel für eine chirale Variante des Wilkinson-Katalysators wurde die Triphenylphosphan-Einheit durch ein chirales Monophosphan ausgetauscht. Das CAMP (**3**, Cyclohexyl-*o*-anisyl-methylphosphan) und PAMP (**4**, Phenyl-*o*-anisyl-methylphosphan) sind Beispiele dafür (Abbildung 1.3). Pionierarbeit auf diesem Gebiet leisteten *L. Horner*<sup>[10]</sup> und *W. S. Knowles*.<sup>[11]</sup>

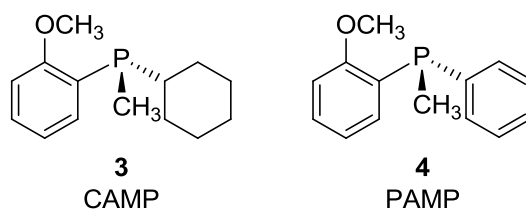
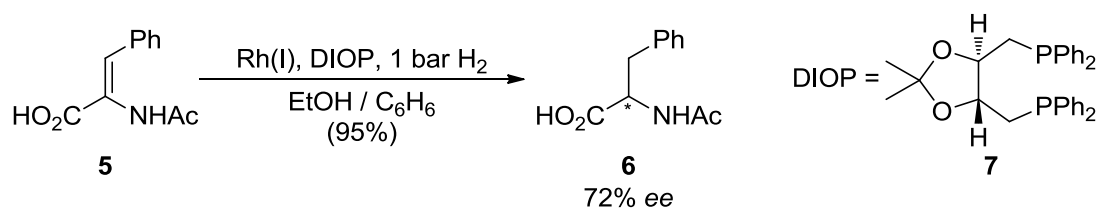


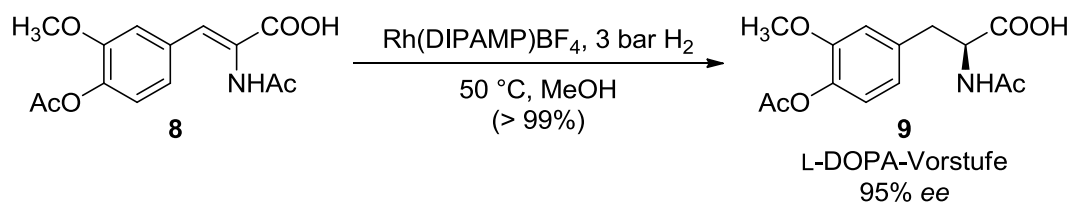
Abbildung 1.3: Beispiel für chirale Monophosphan-Liganden.

Ein weiterer Meilenstein für die enantioselective Hydrierung war die Entwicklung von zweizähligen  $C_2$ -symmetrischen chiralen Diphosphan-Liganden durch *H. B. Kagan*.<sup>[12]</sup> Dieser bidentate Diphosphan-Ligand fördert die Bildung eines 1:1 Rhodium-Diphosphan-Komplexes, wobei die monodentaten Phosphane ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Diphosphanen zusammen mit mono-, tris- und tetra-Phosphan-Komplexen ergeben können. Außerdem wurde ein chirales Rückgrat, anstatt stereogenen Phosphoratomen verwendet, welche die stereochemische Information durch die Konformation übertragen kann. Die  $C_2$ -Symmetrie der Liganden verringert außerdem die möglichen Anordnungen der Liganden am Metall sowie die Anzahl möglicher Übergangszustände. Der kationische Rh(I)-DIOP-Komplex (**7**, 4,5-Bis-(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan) ermöglicht Enantioselectivitäten von bis zu 72% (*Schema 1.1*).<sup>[11]</sup>



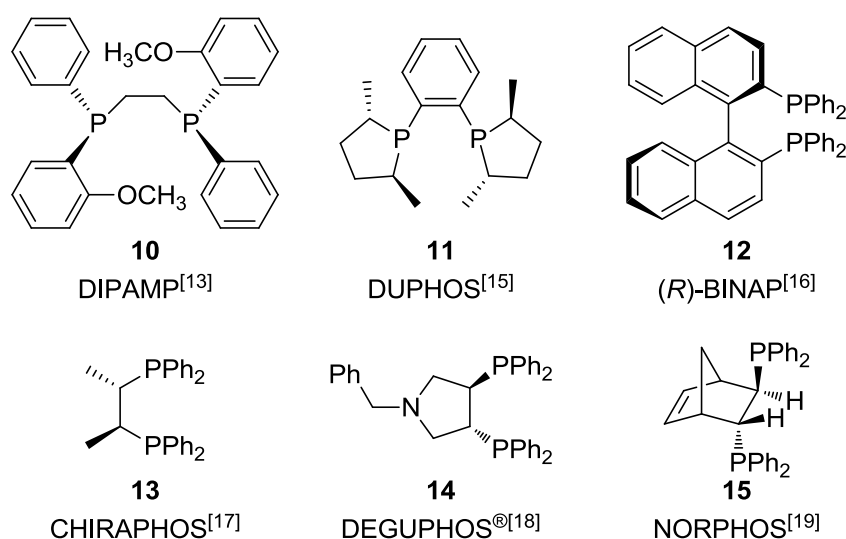
Schema 1.1: Hydrierung von  $\alpha$ -Acetamidocinnamsäure (**5**) durch den  $C_2$ -symmetrischen DIOP-Liganden **7**.

*W. S. Knowles* konnte mit der Entwicklung von DIPAMP (**10**, 1,2-Bis[(*o*-methoxyphenyl)-phenylphosphino]ethan) (*Abbildung 1.4*) ebenfalls zeigen, dass  $C_2$ -symmetrische Liganden sehr gute Ergebnisse liefern können.<sup>[11c,13]</sup> Die Firma Monsanto setzte 1977 den chiralen homogenen Rh(I)-DIPAMP-Katalysator als erste in einer großtechnischen Anwendung einer enantioselectiven Hydrierung ein. Diese Reaktion war der Schlüsselschritt für die Herstellung des Parkinson-Medikament L-DOPA, welches mit einem Enantiomerenüberschuss von bis zu 95% hergestellt werden konnte (*Schema 1.2*).



*Schema 1.2: Monsanto-Synthese der L-DOPA-Vorstufe 9.*

In den folgenden Jahrzehnten wurden zahlreiche weitere chirale Diphosphan-Liganden entwickelt.<sup>[5,7a,14]</sup> In *Abbildung 1.4* sind einige wichtige Beispiele gezeigt.

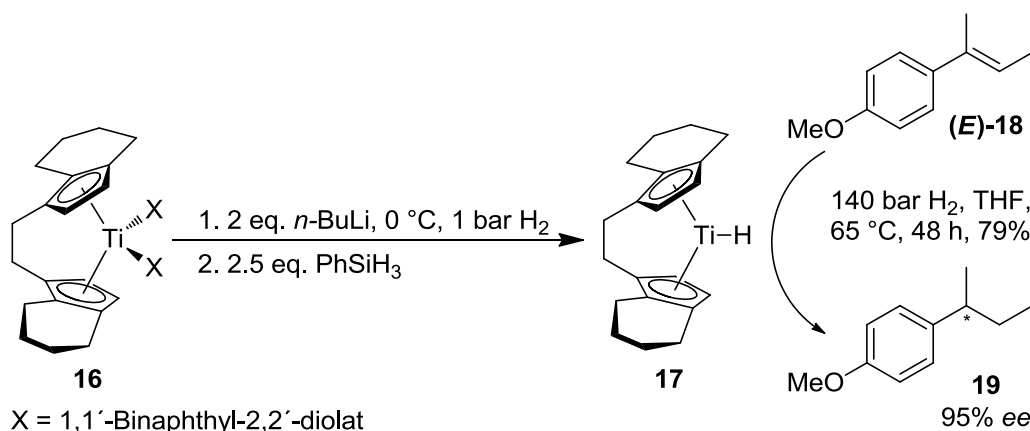


*Abbildung 1.4: Beispiele von chiralen Diphosphan-Liganden.*

Die Ligandensysteme zeigen häufig eine gute Reaktivität und Selektivität für die Katalysen, für die sie entwickelt wurden. Besonders hervorzuheben ist der axial-chirale BINAP-Ligand (**12**, *Abbildung 1.4*) von *R. Noyori*.<sup>[16]</sup> Mit diesem konnten hohe Enantiomerenüberschüsse bei der Hydrierung von sowohl C=C- als auch C=O-Doppelbindungen erzielt werden.

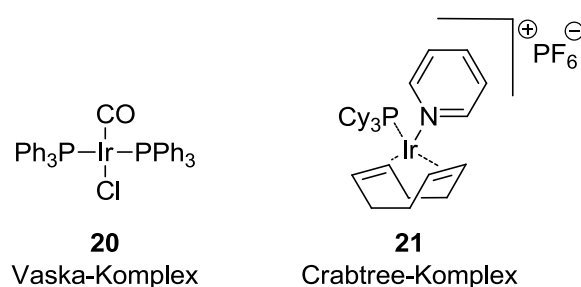
Im Gegensatz zu der Hydrierung von funktionalisierten Alkenen stellen die unfunktionalisierten Olefine anspruchsvollere Substrate dar. Es gibt nur eine geringe Anzahl von effizienten stereoselektiven Katalysatorsystemen, da die unfunktionalisierten Olefine keine polaren Gruppen haben, welche an das Metallzentrum koordinieren und so die Anordnung des Substrates dirigieren können. Ein Beispiel eines Katalysatorsystems für tri- und tetrasubstituierte unfunktionalisierte Alkene wurde von *S. L. Buchwald* entwickelt.<sup>[20]</sup> Der aktive Katalysator wird *in situ* aus chiralen Metallocenen dargestellt. Für die Hydrierung von trisubstituierten Alkenen hat sich das  $C_2$ -symmetrische Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-titanocen-1,1'-binaphthyl-2,2'-diolat (**16**) von *H. H. Brintzinger*<sup>[21]</sup> bewährt (*Schema 1.3*). Der

große Nachteil dieser Katalysatoren ist, dass relativ hohe Katalysatormengen ( $> 5 \text{ mol\%}$ ), lange Reaktionszeiten (9-184 h) und hohe Temperaturen ( $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) benötigt werden.



**Schema 1.3:** Beispiel für eine enantioselektive Hydrierung nach Buchwald.

Bereits 1961 entwickelte *L. Vaska* den nach ihm benannten Iridium-Komplex **20** ( $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ ), welcher eigentlich dafür bekannt war, dass verschiedene Moleküle an diese Iridium(I)-Spezies oxidativ addiert werden können und eine Serie von Iridium(III)-Addukten bilden konnten (Abbildung 1.5).<sup>[22]</sup> So kann eben auch Wasserstoff reagieren und einen Hydrido-Komplex  $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  bilden.<sup>[22a,23]</sup> Alle Liganden banden allerdings fest an das Metall und ließen keine Koordinationsstellen für ein Alken als Substrat frei. Ohne dessen Bindung an das Metall findet jedoch kein Wasserstofftransfer vom Metall auf das Alken statt.



**Abbildung 1.5:** Vaska- und Crabtree-Komplex.

1976 entwickelte *R. Crabtree* den Iridiumkomplex  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{py})(\text{PCy}_3)]\text{PF}_6$  (**21**), mit dem er tri- und sogar tetrasubstituierte unfunktionalisierte Olefine mit hohen Umsätzen auch bei niedriger Temperatur hydrieren konnte.<sup>[24]</sup> Der Crabtree-Katalysator **21** gab den Anstoss für die Entwicklung von chiralen Iridium-Katalysatoren mit P,N-Liganden.

## Einleitung

Als erstes wurden die Phosphinooxazolin (PHOX) Liganden eingesetzt, die unabhängig voneinander in den Arbeitskreisen von A. Pfaltz,<sup>[25]</sup> G. Helmchen<sup>[26]</sup> und J. M. J. Williams<sup>[27]</sup> entwickelt worden waren (Abbildung 1.6). Es wurde das Phosphor- mit dem Stickstoffatom verbrückt, so dass ein zweizähniger chiraler Ligand entstand, welcher die koordinativen Eigenschaften des Phosphors und des Stickstoffs in einem Liganden miteinander verknüpft. Diese PHOX-Liganden (**22**, **23**) boten somit die Möglichkeit, chirale Koordinationsphären zu erzeugen, welche dem Crabtree-Katalysator ähnlich waren.

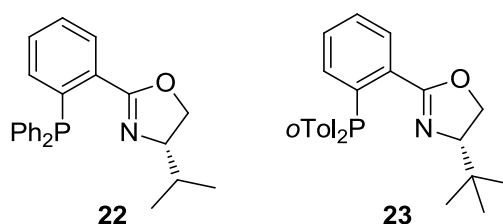


Abbildung 1.6: Erste Beispiele für PHOX-Liganden.

Gegenüber C<sub>2</sub>-symmetrischen Liganden haben die PHOX-Liganden den Vorteil, die asymmetrische Katalyse durch die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften des P- und N-Donors am Metall steuern zu können. Während das Phosphan ein weicher  $\sigma$ -Donor und ein guter  $\pi$ -Akzeptor ist, ist das Oxazolin ein schlechterer  $\pi$ -Akzeptor gegenüber dem Phosphan. Außerdem ist ein N-Donor im Vergleich zu einem P-Donor eine härtere Lewisbase. Die Verknüpfung der beiden Einheiten in einem Liganden führt zu einem Zusammenspiel zwischen den elektronischen und sterischen Kontrollelementen, das sich auf die Reaktivität und Selektivität von Reaktionen günstig auswirken kann.

In den letzten 15 Jahren wurden auf diesem Gebiet sehr viele neue Liganden entwickelt. Diese haben sich inzwischen fest etabliert und viele analoge Ligandstrukturen wurden synthetisiert. Obwohl vor allem P,N-Liganden<sup>[5,7a,28]</sup> untersucht wurden, wurden darüber hinaus auch P,O-,<sup>[29]</sup> P,S-,<sup>[29c,30]</sup> N,S-<sup>[31]</sup> und N,O-Liganden<sup>[31c,32]</sup> in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt.

Ein bekanntes Problem des Crabtree-Katalysators ist die Desaktivierung, welche durch Bildung eines inaktiven hydridverbrückten trinuklearen Komplex **24** erfolgt. Dies wurde schon 1979 von R. Crabtree festgestellt und von A. Pfaltz 2003 auch für chirale Varianten nachgewiesen.<sup>[33]</sup> Die Struktur dieser katalytisch inaktiven Komponente, welche durch NMR- und Röntgenstruktur-Analysen nachgewiesen wurde, ist ähnlich zu den analogen



hydridverbrückten trinuklearen Iridium-Spezies, welche in der Literatur bereits bekannt waren (Abbildung 1.7).<sup>[23d]</sup> Als chiraler P,N-Ligand diente hier der PHOX-Ligand **23**.

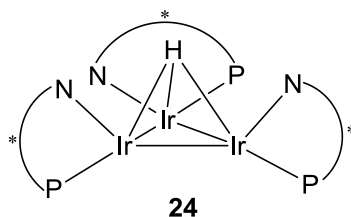
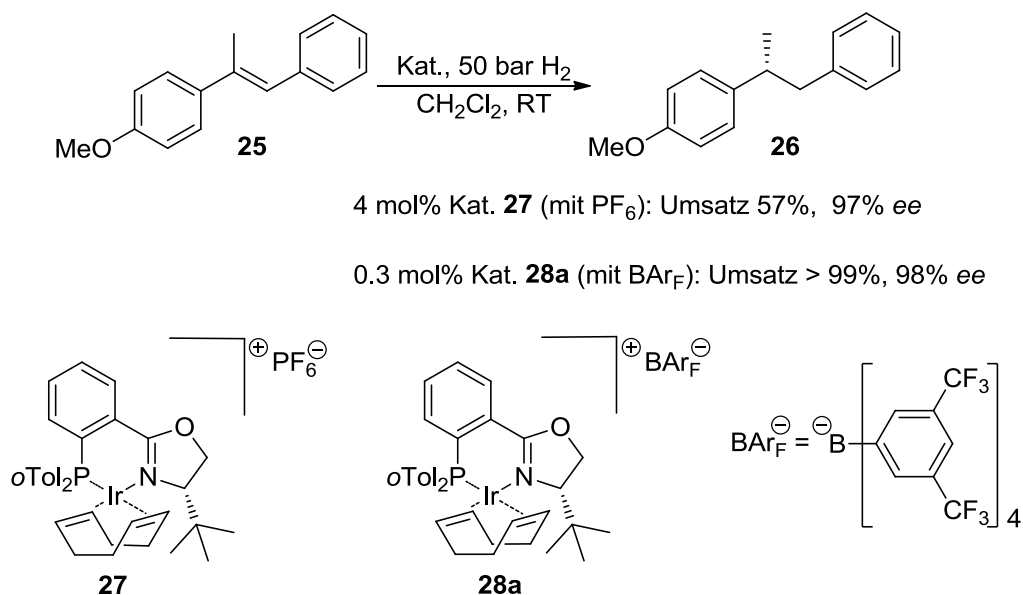


Abbildung 1.7: Hydridverbrücktes Trimer **24**.

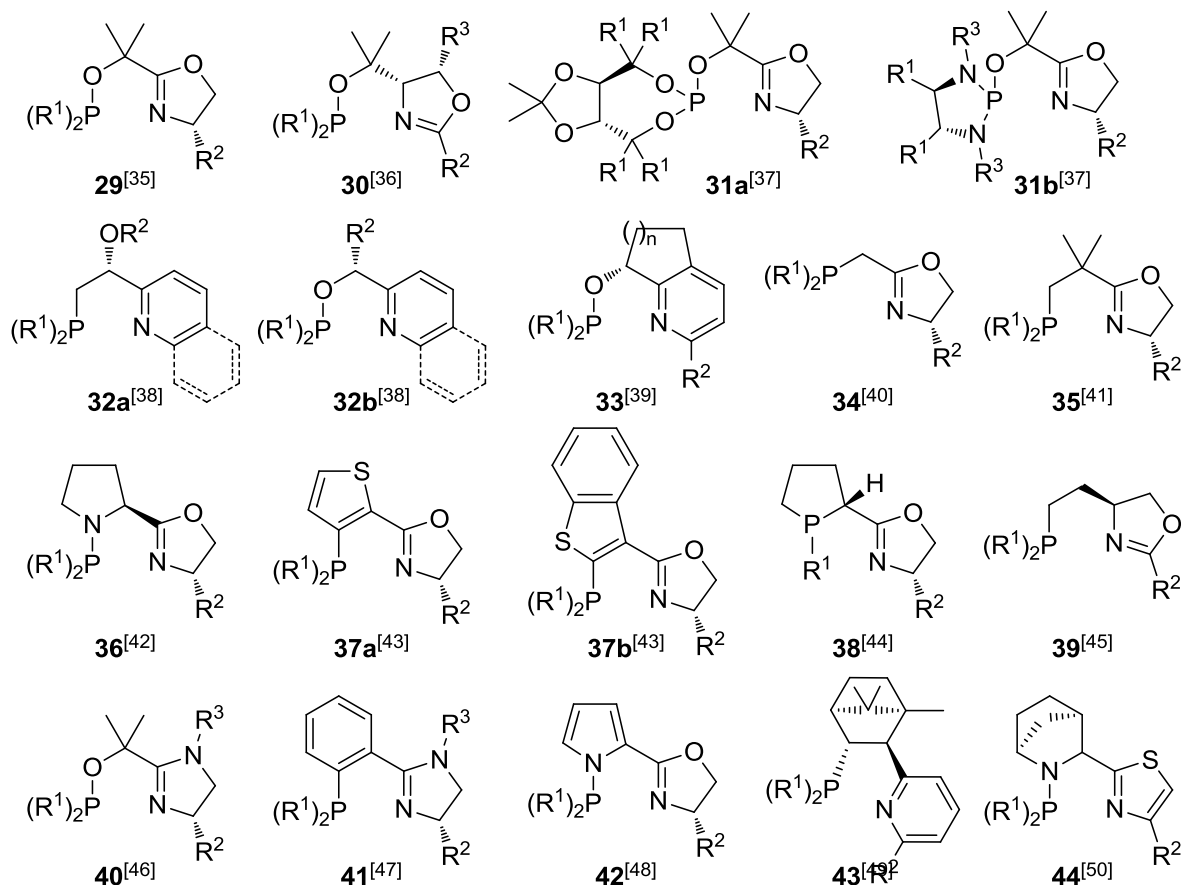
Das Problem der Trimerbildung und der resultierenden Desaktivierung des Katalysators konnte allerdings abgeschwächt werden, indem das Anion ausgetauscht wurde. Dabei wurde das  $\text{PF}_6^-$ -Gegenion gegen das schwach koordinierende Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]-borat ( $\text{BAr}_\text{F}^-$ ) ausgetauscht.<sup>[34]</sup> Die  $\text{BAr}_\text{F}$ -Salze zeigen eine deutlich höhere Aktivität und Stabilität als die entsprechenden  $\text{PF}_6^-$ -Derivate, so dass bei weniger Katalysatormenge vollständige Umsätze und gute Enantioselektivitäten erreicht werden können (Schema 1.4). Die Reaktion zwischen dem  $\text{BAr}_\text{F}$ -Salz-Katalysator und dem Alken ist viel schneller und deshalb dominiert dieser Schritt über dem Desaktivierungsschritt, d. h. der Bildung des Trimers **24**.



Schema 1.4: Beispiel des Anionenaustauschs von  $\text{PF}_6^-$  zu  $\text{BAr}_\text{F}^-$ .

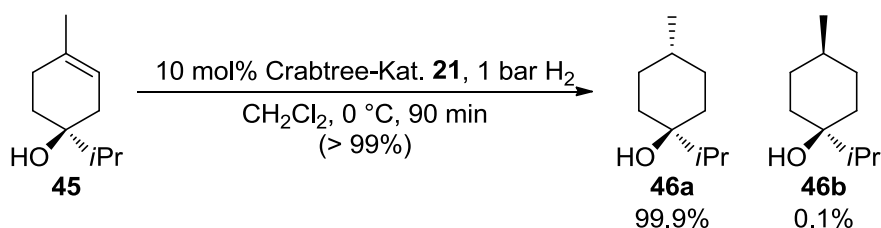
## Einleitung

Die Variation der P,N-Ligandstrukturen führte zu neuen Komplexen, welche in der Iridium-katalysierten Hydrierung von Alkenen hohe Stereoselektivitäten und Umsätze ergaben. Eine Auswahl ist in *Abbildung 1.8* gezeigt.



*Abbildung 1.8: Beispiele zur Variation der Ligandstrukturen.*

Schon aus den Arbeiten von *R. Crabtree* geht hervor, dass der Komplex  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PCy}_3)(\text{Py})]\text{PF}_6$  (**21**) nicht nur drei- oder vierfachsubstituierte Alkene reduzieren kann, sondern auch Olefine mit zusätzlichen funktionellen Gruppen wie Alkohole, Ester oder Carbonyle.<sup>[51]</sup> So konnte zum Beispiel der chirale Homoallylalkohol (*S*)-Terpinen-4-ol (**45**) diastereoselektiv in einem Verhältnis von 1000 : 1 zum *trans*-Alkohol (**46a**) umgesetzt werden (*Schema 1.5*).

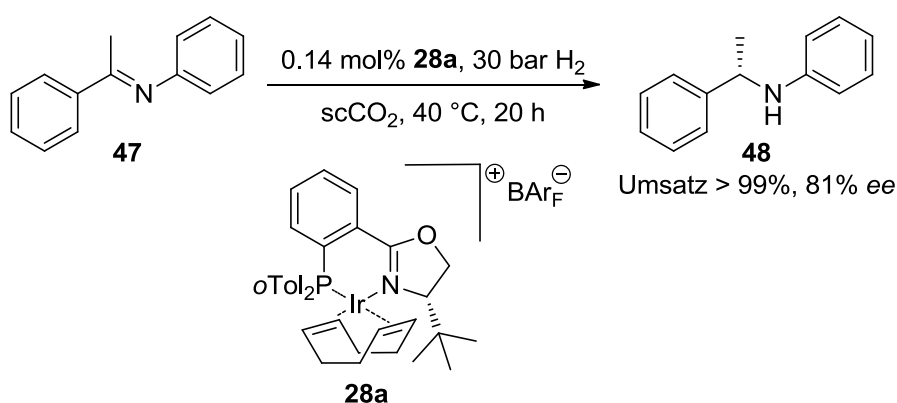


*Schema 1.5: Hydrierung von (*S*)-Terpinen-4-ol (**45**).*

Daher sollte es auch möglich sein, bei der Reduktion von koordinierenden Substraten wie Allylalkoholen gute Enantioselektivitäten zu erreichen. Zum Einen wird das Substrat durch Koordination an das Metallzentrum vororientiert, und zum Anderen kann durch die Wahl eines geeigneten chiralen Liganden eine Umgebung geschaffen werden, welche gute Enantioselektivitäten ermöglicht.<sup>[52]</sup> Somit sind die Iridium-Katalysatoren auch für funktionalisierte Alkene geeignet.

Ein weiterer Punkt für die Effizienz der Hydrierungen ist die Wahl des richtigen Lösungsmittels. Es zeigte sich im Laufe der verschiedenen Untersuchungen, bei denen das Lösungsmittel getestet wurde, dass für die Iridium-katalysierten Hydrierungen Dichlormethan am besten geeignet ist.<sup>[28c]</sup>

Als eine Alternative zu den herkömmlichen Lösungsmitteln wurden auch Versuche in superkritischem Kohlendioxid (scCO<sub>2</sub>) unternommen.<sup>[53]</sup> Neben der geringen Toxizität und des umweltfreundlichen Charakters des Reaktionsmediums, erlaubt das scCO<sub>2</sub> die Katalysatorbeladung zu senken. Die leichte Isolierung der Produkte und Rückgewinnung des Katalysators sind ebenfalls Vorteile gegenüber anderen Lösungsmitteln. Dies konnte am Beispiel der asymmetrischen Hydrierung von *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**47**) gezeigt werden. Ohne großen Verlust der Selektivität konnte die Katalysatorbeladung bis auf 0.14 mol% reduziert werden (*Schema 1.6*).<sup>[54]</sup>

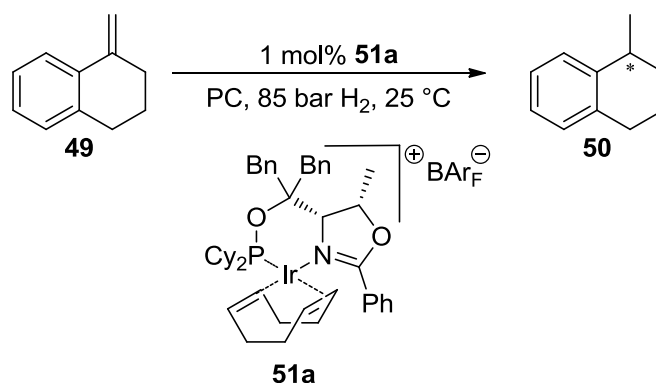


*Schema 1.6:* Hydrierung von *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**47**) in scCO<sub>2</sub>.

Weitere alternative Lösungsmittel, welche von A. Börner für die Iridium-katalysierte Hydrierung getestet wurden, sind organische Carbonate.<sup>[55]</sup> Organische Carbonate, wie zum Beispiel Propylencarbonat (PC) oder Butylencarbonat (BC), gehören zu der Klasse der aprotischen, dipolaren Lösungsmittel. Es konnte anhand eines Beispiels gezeigt werden

## Einleitung

(Schema 1.7), dass der Katalysator **51a** in PC als Lösungsmittel mehrmals verwendet werden kann. Durch einfache Extraktion mit *n*-Hexan konnte das gewünschte Produkt **50** isoliert und der Katalysator in der PC-Phase nochmals verwendet werden. Es konnte gezeigt werden, dass ohne Verlust der Aktivität und Selektivität bis zu fünf Zyklen durchlaufen werden konnten (Tabelle 1.1).<sup>[56]</sup>



**Schema 1.7:** Iridium-katalysierte Hydrierung in Propylencarbonat (PC).

**Tabelle 1.1:** Zyklen der Hydrierung in Propylencarbonat (PC).

Zyklus	Zeit [h]	Umsatz [%]	ee [%]
1	4	100	83 ( <i>R</i> )
2	6	100	85 ( <i>R</i> )
3	20	100	84 ( <i>R</i> )
4	20	100	83 ( <i>R</i> )
5	20	100	83 ( <i>R</i> )
6	20	100	79 ( <i>R</i> )
7	20	85	59 ( <i>R</i> )
8	20	63	51 ( <i>R</i> )

Chirale Iridium-Katalysatoren wurden mittlerweile in der asymmetrischen Hydrierung von vielen unfunktionalisierten terminalen, tri- oder tetrasubstituierten Olefinen eingesetzt.<sup>[7,28c,34a,40,57]</sup> Außerdem wurden sie für Substrate mit zahlreichen funktionellen, teilweise auch nichtkoordinierenden Gruppen verwendet. So wurden z. B.  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone,<sup>[58]</sup>  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren,<sup>[59]</sup>  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Amide,<sup>[60]</sup> Imine,<sup>[61]</sup> Enamine,<sup>[62]</sup> fluor- und trifluormethylsubstituierte Alkene,<sup>[63]</sup> Vinylphosphonate,<sup>[57a,64]</sup> Vinylphosphinoxide,<sup>[64b]</sup> Enolphosphinate,<sup>[65]</sup> Vinylsilane,<sup>[66]</sup> Vinylboronate<sup>[50a]</sup> und

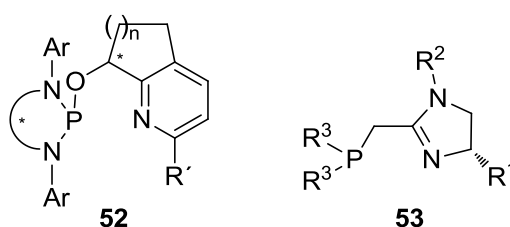
Alkylendiolether<sup>[67]</sup> umgesetzt. Außerdem wurden heteroaromatische Substrate wie Quinoline,<sup>[68]</sup> Pyridine,<sup>[69]</sup> Furane,<sup>[39a]</sup> Chromene<sup>[67b,70]</sup> und Indole<sup>[71]</sup> hydriert.

Somit haben die Iridium-Katalysatoren ihre breite Anwendbarkeit und Vielseitigkeit bewiesen. Da aber die asymmetrische Hydrierung von Olefinen stark substratabhängig ist, ist die Entwicklung von neuen chiralen Liganden für diese Reaktion auch weiterhin eine wichtige Aufgabe. Daher werden immer neue Katalysatoren gesucht, die bestimmte Substrate effizienter hydrieren können als bereits bestehende Systeme.

## 1.4 Aufgabenstellung

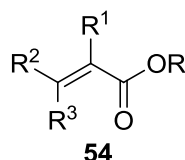
Wie bereits beschrieben, ist die Entwicklung neuer Katalysatoren für die asymmetrische Hydrierung von großer Bedeutung, deshalb sollten im Rahmen dieser Arbeit verschiedene neue P,N-Liganden hergestellt und untersucht werden. Zum einen sollten die Pyridinyl-Phosphinit-Liganden modifiziert werden und verschiedene Diazaphospholidin-Pyridinyl-Liganden **52** hergestellt werden (*Abbildung 1.9*) (Kapitel 2).

Eine weitere Aufgabe bestand darin, neue P,N-Liganden, welche auf Imidazolinen basieren, zu entwickeln. Es sollte versucht werden, neue Phosphin-Imidazolin-Liganden **53** herzustellen und diese anschließend ebenfalls in der Hydrierung von verschiedenen Olefinen zu untersuchen (*Abbildung 1.9*) (Kapitel 4).



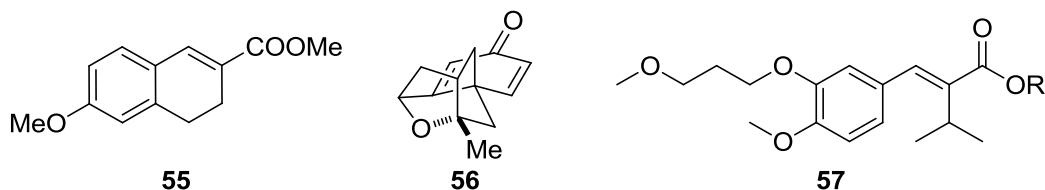
*Abbildung 1.9: Mögliche neue Ligandstrukturen.*

Weiterhin sollten neue Substrattypen untersucht werden. Vor allem die bis anhin schwierig zu hydrierenden  $\alpha$ -methylierten Carbonsäureester sollten hergestellt und untersucht werden (*Abbildung 1.10*) (Kapitel 3).



*Abbildung 1.10: Beispiel zur Variation der Carbonsäureester 54.*

Außerdem sollten die verschiedenen Komplexe ihre Anwendbarkeit unter Beweis stellen, in dem sie Zwischenprodukte verschiedener Totalsynthesen erfolgreich hydrieren sollten. In dieser Arbeit sind Beispiele aus den Totalsynthesen von Platensimycin und Aliskiren gezeigt (*Abbildung 1.11*) (Kapitel 5 und 6).



*Abbildung 1.11: Beispiele zur Anwendung der Iridium-Komplexe.*

## 1.5 Literatur

- [1] (a) L. Friedman, J. G. Miller, *Science* **1971**, *172*, 1044-1046. (b) W. S. Knowles, R. Noyori, K. B. Sharpless, Nobelprize lecture in Chemistry **2001**, [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2001/chemadv.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/chemadv.html).
- [2] (a) J. Jaques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolution*, Wiley, New York, **1981**. (b) B. Schäfer, *Naturstoffe der chemischen Industrie*, Elsevier GmbH, Spektrum Verlag **2007**, 155. (c) A. Kleemann, J. Martens, *Liebigs Annalen der Chemie* **1982**, *11*, 1995-1998.
- [3] (a) B. Martin-Matute, J.-E. Bäckvall, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2007**, *11*, 226-232. (b) H. B. Kagan, J. C. Fiaud, *Top. Stereochem.* **1988**, *18*, 249. (c) O. Pàmies, J.-E. Bäckvall, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3247-3261. (d) M. Tokunaga, J. F. Larrow, F. Kakiuchi, E. N. Jacobsen, *Science* **1997**, *277*, 936-936. (e) A. H. Hoveyda, M. T. Didiuk, *Curr. Org. Chem.* **1998**, *2*, 489-526. (f) G. R. Cook, *Curr. Org. Chem.* **2000**, *4*, 869-885. (g) J. M. Keith, J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 5-26. (h) B. Martin-Matute, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 9161-9195. (i) B. Martin-Matute, M. Edin, K. Bogar, J.-E. Bäckvall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6535-6539. (j) R. Millet, A. M. Träff, M. L. Petrus, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15182-15184. (k) L. K. Thalèn, A. Sumic, K. Bogar, J. Norinder, A. K. A. Persson, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6842-6847. (l) J. Steinreiber, K. Faber, H. Griengl, *Chem.--Eur. J.* **2008**, *14*, 8060-8072. (m) K. Faber, *Chem.--Eur. J.* **2001**, *7*, 5004-5010. (n) J.-B. Langlois, A. Alexakis, *Chem. Commun.* **2009**, *26*, 3868-3870.
- [4] H. U. Blaser, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 935-952.
- [5] E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer Verlag, Berlin **1999**.
- [6] (a) J. I. Seeman, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 83-134. (b) J. I. Seeman, *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 42-48.
- [7] (a) J. G. de Vries, C. J. Elsevier, *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH, Weinheim **2007**. (b) R. C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, Wiley-VCH, New York **1989**. (c) H. Brunner, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Hermann (Hrsg), Wiley-VCH, Weinheim **1996**, 204.
- [8] (a) R. S. Coffey, *Imperial Chemical Industries*, Brit. Pat. 1,121,642, filed in **1965**. (b) R. S. Coffey, *Imperial Chemical Industries*, Brit. Pat. 1,121,643, **1968**.
- [9] (a) J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, *7*, 131-132. (b) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711-1732.
- [10] (a) L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 942. (b) L. Horner, M. Büthe, H. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *37*, 4023-4026. (c) L. Horner, W. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, *5*, 161-165.
- [11] (a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, *1*, 10-11. (b) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, *22*, 1445-1446. (c) W. S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998.
- [12] (a) T.-P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.* **1971**, *10*, 481. (b) T.-P. Dang, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429-6433.

- [13] (a) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann, D. J. Weinkauf, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946-5952. (b) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106-112. (c) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauf, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567-2568.
- [14] (a) W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029-3069. (b) J.-H. Xie, S.-F. Zhu, Y. Fu, A.-G. Hu, Q.-L. Zhou, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 2121-2132. (c) J.-H. Xie, Q.-L. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 581-593.
- [15] (a) M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518-8519. (b) M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10125-10138.
- [16] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932-7934.
- [17] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6262-6267.
- [18] (a) W. Beck, U. Nagel, *Ger. Offen.* **1985**, DE 3403194 A1. (b) J. Andrade, G. Prescher, U. Nagel, *Ger. Offen.* **1986**, DE 3446303 A1. (c) U. Nagel, E. Kinzel, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3326-3343. (d) U. Nagel, B. Rieger, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1123-1131.
- [19] (a) H. Brunner, W. Pieronczyk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 620-621. (b) H. Brunner, W. Pieronczyk, *Ger. Offen.* **1980**, DE 2908358 A1. (c) H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schoenhammer, K. Streng, I. Bernal, J. Korp, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1137-1149. (d) H. Brunner, A. F. M. M. Rahman, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 373-380. (e) H. Brunner, M. Muschiol, M. Zabel, *Synthesis* **2008**, *3*, 405-408.
- [20] (a) R. D. Broene, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12569-12570. (b) M. V. Trotman, D. H. Appella, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4916-4917.
- [21] (a) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233-247. (b) J. A. Smith, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 159-167. (c) H. Schnutenhaus, H. H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 837-838. (d) E. Samuel, R. Setton, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 156-158.
- [22] (a) L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 756. (b) L. Vaska, L. Rhodes, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4970-4971. (c) L. Vaska, *Science* **1963**, *140*, 809-810. (d) P. B. Chock, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3511-3514.
- [23] (a) L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784-2785. (b) J. R. Shapley, R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2816-2817. (c) L. Vaska, L. S. Chen, C. V. Senoff, *Science* **1971**, *174*, 587-588. (d) L. M. Haines, E. Singleton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, *17*, 1891-1896.
- [24] (a) R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, *18*, 716-717. (b) R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 205-215. (c) R. H. Crabtree, H. Felkin, T. Fillebeen-Khan, G. E. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 183-195. (d) R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331-337.
- [25] P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 566-568.
- [26] J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769-1772.
- [27] G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3149-3150.
- [28] (a) P. Espinet, K. Soullantica, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *195*, 499-556. (b) G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 36-345. (c) A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*,



- 33-43. (d) G. Chelucci, G. Orru, G. A. Pinna, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9471-9515. (e) A. Pfaltz, *Chimia* **2004**, *58*, 49-50. (f) W. J. Drury, A. Pfaltz, *PNAS* **2004**, *101*, 5723-5726. (g) P. J. Guiry, C. P. Saunders, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 497-537. (h) S. Maggini, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1793-1832.
- [29] (a) E. J. Garcia Suarez, C. Godard, A. Ruiz, C. Claver, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *18*, 2582-2593. (b) X. Bei, H. W. Turner, W. H. Weinberg, A. S. Guram, J. L. Petersen, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6797-6803. (c) L. Gonsalvi, H. Adams, G. J. Sunley, E. Ditzel, A. Haynes, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13597-13612. (d) X. Morsie, P. Braunstein, R. Welter, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7752-7765. (e) V. R. Marinho, A. I. Rodrigues, A. J. Burke, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 454-458. (f) R. J. Long, D. J. Jones, V. C. Gibson, A. J. P. White, *Organometallics* **2008**, *27*, 5960-5967.
- [30] (a) P. A. Ulman, C. A. Mirkin, A. G. DiPasquale, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2009**, *28*, 1068-1074. (b) P. Barbaro, A. Currao, J. Herrmann, R. Nesper, P. S. Pregosin, R. Salzmänn, *Organometallics* **1996**, *15*, 1879-1888. (c) D. A. Evans, K. R. Campos, J. S. Tedrow, F. E. Michael, M. R. Gagné, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2994-2995. (d) E. Hauptmann, P. J. Fagan, W. Marshall, *Organometallics* **1999**, *18*, 2061-2073. (e) X. Vardaguer, M. A. Pericàs, A. Riera, M. A. Maestro, J. Mahia, *Organometallics* **2003**, *22*, 1868-1877. (f) M. Gorol, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *23*, 4840-4844. (g) X. Caldentey, M. A. Pericàs, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2628-2644. (h) M. A. Jalil, E. B. Hui, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1473-1475.
- [31] (a) Q.-L. Zhou, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4467-4478. (b) Y. Imai, W. Zhang, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, *Synlett* **1999**, *8*, 1319-1321. (c) W. Keim, *J. Mol. Cat. A: Chemicals* **2004**, *224*, 11-16. (d) K. Boog-Wick, P. S. Pregosin, G. Trabesinger, *Organometallics* **1998**, *17*, 3254-3264. (e) G. Chelucci, A. Bacchi, D. Fabbri, A. Saba, F. Ulgheri, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 553-556. (f) G. Chelucci, D. Muron, G. A. Pinna, A. Saba, D. Vignola, *J. Mol. Cat. A: Chemicals* **2003**, *191*, 1-8. (g) I. Karamé, M. L. Tommasino, M. Lemaire, *J. Mol. Cat. A: Chemicals* **2003**, *196*, 137-143. (h) G. Chelucci, S. Baldino, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1529-1536. (i) Y.-B. Huang, W.-G. Jia, G.-X. Jin, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 86-90.
- [32] (a) H. Brunner, J. Berghofer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 161-166. (b) H.-F. Klein, A. Bickelhaupt, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *248*, 111-114. (c) V. I. Rozenberg, T. I. Danilova, E. V. Sergeeva, I. A. Shouklov, Z. A. Starikova, H. Hopf, K. Kühlein, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *3*, 432-440. (d) Z. Chai, X.-Y. Liu, X.-Y. Wu, G. Zhao, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2442-2447. (e) A.-Q. Jia, G.-X. Jiu, *Dalton Trans.* **2009**, *41*, 8838-8845. (f) U. Beckmann, G. Hägele, W. Frank, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *11*, 1670-1678.
- [33] (a) S. P. Smidt, A. Pfaltz, E. Martinez-Viviente, P. S. Pregosin, A. Albinati, *Organometallics* **2003**, *22*, 1000-1009. (b) H.-H. Wang, A. L. Casalnuovo, B. J. Johnson, A. M. Mueting, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 325-331.
- [34] (a) S. J. Roseblade, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1402-1411. (b) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2897-2899. (c) D. G. Blackmond, A. Lightfoot, A. Pfaltz, T. Rosner, P. Schnider, N. Zimmermann, *Chirality* **2000**, *12*, 442-449. (d) S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer, A. Pfaltz, *Chem.--Eur. J.* **2004**, *10*, 4685-4693. (e) M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922. (f) H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600-2604.

- [35] S. P. Smidt, F. Menges, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2023-2026.
- [36] F. Menges, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 40-44.
- [37] R. Hilgraf, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 61-77.
- [38] W. J. Drury, N. Zimmermann, M. Keenan, M. Hayashi, S. Kaiser, R. Goddard, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 70-74.
- [39] (a) S. Kaiser, S. P. Smidt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5194-5197. (b) Q.-B. Liu, C.-B. Yu, Y.-G. Zhou, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4733-4736.
- [40] (a) M. G. Schrems, E. Neumann, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8274-8276. (b) M. G. Schrems, A. Pfaltz, *Heterocycles* **2008**, *76*, 771-781.
- [41] M. G. Schrems, A. Pfaltz, *Chem. Commun.* **2009**, *41*, 6210-6212.
- [42] G. Xu, S. R. Gilbertson, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2811-2814.
- [43] (a) P. G. Cozzi, F. Menges, S. Kaiser, *Synlett* **2003**, *6*, 833-836. (b) N. End, C. Stoessel, U. Berens, P. di Pietro, P. G. Cozzi, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2235-2239.
- [44] W. Tang, W. Wang, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 943-946.
- [45] (a) D.-R. Hou, K. Burgess, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1745-1747. (b) D.-R. Hou, J. Reibenspies, T. J. Colacot, K. Burgess, *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 5391-5406.
- [46] F. Menges, A. Pfaltz, *PCT Int. Appl.* **2005**, WO 2005021562 A2.
- [47] F. Menges, M. Neuburger, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4713-4716.
- [48] P. G. Cozzi, N. Zimmermann, R. Hilgraf, S. Schaffner, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 450-454.
- [49] (a) T. Bunlaksananusorn, K. Polborn, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3941-3943. (b) Q.-B. Liu, Y.-G. Zhou, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2101-2104.
- [50] (a) A. Paptchikhine, P. Cheruku, M. Engman, P. G. Andersson, *Chem. Commun.* **2009**, *40*, 5996-5998. (b) J.-Q. Li, A. Paptchikhine, T. Govender, P. G. Andersson, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1328-1333.
- [51] (a) R. H. Crabtree, M. W. Davis, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2655-2661. (b) J. W. Suggs, S. D. Cox, R. H. Crabtree, J. M. Quirk, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 303-306. (c) R. H. Crabtree, M. W. Davis, *Organometallics* **1983**, *2*, 681-682.
- [52] H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahara, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1596-1597.
- [53] (a) J. Xiao, S. C. A. Nefkens, P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2813-2816. (b) J. Burk, S. Feng, M. F. Gross, W. Tumas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8277-8278. (c) N. G. Smart, T. Carleson, T. Kast, A. A. Clifford, M. D. Burford, C. M. Wai, *Talanta* **1997**, *44*, 137-150. (d) S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1628-1630.
- [54] (a) S. Kainz, A. Brinkmann, W. Leitner, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6421-6429. (b) M. Solinas, A. Pfaltz, P. G. Cozzi, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16142-16147.
- [55] (a) B. Schöffner, V. Andrushko, J. Bayardon, J. Holz, A. Börner, *Chirality* **2009**, *21*, 857-861. (b) V. Andrushko, N. Andrushko, G. König, A. Börner, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4836-4839. (c) S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, Y. Chernyak, B. Schöffner, A. Börner, *J. Chem. Thermodynamics* **2008**, *40*, 1428-1432.

- [56] J. Bayardon, J. Holz, B. Schöffner, V. Andrushko, S. Verevkin, A. Preetz, A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5971-5974.
- [57] (a) T. L. Church, P. G. Andersson, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 513-531. (b) X. Cui, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3272-3296. (c) S. McIntyre, E. Hörmann, F. Menges, S. P. Smidt, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 282-288. (d) J. Mazuela, J. J. Verendel, M. Coll, B. Schöffner, A. Börner, P. G. Andersson, O. Pàmies, M. Diéguez, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12344-12353.
- [58] (a) W. J. Lu, Y. W. Chen, X. L. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10133-10136. (b) S. M. Lu, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8920-8923. (c) S. M. Lu, C. Bolm, *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 7513-7516.
- [59] (a) A. Scrivanti, S. Bovo, A. Ciappa, U. Matteoli, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 9261-9265. (b) S. Li, S.-F. Zhu, C.-M. Zhang, S. Song, Q.-L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8584-8585. (c) S. Li, S.-F. Zhu, J.-H. Xie, S. Song, C.-M. Zhang, Q.-L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1172-1179. (d) Y. Zhang, Z. Han, F. Li, K. Ding, A. Zhang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 156-158.
- [60] W. J. Lu, X. L. Hou, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1224-1228.
- [61] (a) A. Baeza, A. Pfaltz, *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 4003-4009. (b) P. Schnider, G. Koch, R. Pretot, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Krüger, A. Pfaltz, *Chem.-Eur. J.* **1997**, *3*, 877-892. (c) Z. Han, Z. Wang, X. Zhang, K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5345-5349. (d) S.-F. Zhu, J.-B. Xie, Y.-Z. Zhang, S. Li, Q.-L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12886-12891. (e) M. N. Cheemala, P. Knochel, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3089-3092. (f) C. Moessner, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7564-7567. (g) A. Trifonova, J. S. Diesen, P. G. Andersson, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 2318-2328. (h) A. Trifonova, J. S. Diesen, C. J. Chapman, P. G. Andersson, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3825-3827. (i) N. Mrcic, A. J. Minnard, B. L. Feringa, J. G. Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8358-8359. (j) D. Xiao, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3425-3428. (k) C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11703-11714.
- [62] (a) A. Baeza, A. Pfaltz, *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 2266-2269. (b) G.-H. Hou, J.-H. Xie, P.-C. Yan, Q.-L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1366-1367. (c) P. Cheruku, T. L. Church, A. Trifonova, T. Wartmann, P. G. Andersson, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 7290-7293.
- [63] (a) M. Engman, P. Cheruku, P. Tolstoy, J. Bergquist, S. F. Völker, P. G. Andersson, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 375-378. (b) P. Kaukoranta, M. Engman, C. Hedberg, J. Bergquist, P. G. Andersson, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1168-1176. (c) M. Engman, J. S. Diesen, A. Paptchikhine, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4536-4537.
- [64] (a) N. S. Goulioukina, T. M. Dolgina, G. N. Bondarenko, I. P. Beletskaya, M. M. Ilyin, V. A. Davankov, A. Pfaltz, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 1397-1401. (b) P. Cheruku, A. Paptchikhine, T. L. Church, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8285-8289.
- [65] (a) P. Cheruku, J. Diesen, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5595-5599. (b) P. Cheruku, S. Gohil, P. G. Andersson, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1659-1661.
- [66] K. Källström, I. J. Munslow, C. Hedberg, P. G. Andersson, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2575-2578.
- [67] (a) Y. Zhu, K. Burgess, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 979-983. (b) C. Valla, A. Pfaltz, *Chim. Oggi* **2004**, *22*, 4-7.
- [68] (a) W.-B. Wang, S.-M. Lu, P.-Y. Yang, X.-W. Han, Y.-G. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10536-10537. (b) S.-M. Lu, Y.-Q. Wang, X.-W. Han, Y.-G. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2260-

2263. (c) L. Qiu, F. Y. Kwong, J. Wu, W. H. Lam, S. Chan, W.-Y. Yu, Y.-M. Li, R. Guo, Z. Zhou, A. S. C. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5955-5965. (d) S.-M. Lu, X.-W. Han, Y.-G. Zhou, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 909-912. (e) L. Xu, K. H. Lam, J. Ji, J. Wu, Q.-H. Fan, W.-H. Lo, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **2005**, *11*, 1390-1392. (f) J. Wu, A. S. C. Chan, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 711-720. (g) K. H. Lam, L. Xu, L. Feng, Q.-H. Fan, F. L. Lam, W.-H. Lo, A. S. C. Chan, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1755-1758. (h) W.-T. Tang, S.-F. Zhu, L.-J. Xu, Q.-L. Zhou, Q.-H. Fan, H.-F. Zhou, K. Lam, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **2007**, *6*, 613-615. (i) M. T. Reetz, X. Li, *Chem. Commun.* **2006**, *20*, 2159-2160. (j) Z.-J. Wang, G.-J. Deng, Y. Li, Y.-M. He, W.-J. Tang, Q.-H. Fan, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1243-1246. (k) T. Yamagata, H. Tadaoka, M. Nagata, T. Hirao, Y. Kataoka, V. Ratovelomanana-Vidal, J. P. Genet, K. Mashima, *Organometallics* **2006**, *25*, 2505-2513. (l) S.-M. Lu, C. Bolm, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1101-1105. (m) Y. G. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1357-1366. (n) D.-W. Wang, X.-B. Wang, D.-S. Wang, S.-M. Lu, Y.-G. Zhou, Y.-X. Li, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2780-2787.
- [69] C. Y. Legault, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8966-8967.
- [70] C. Valla, A. Baeza, F. Menges, A. Pfaltz, *Synlett* **2008**, *20*, 3167-3171.
- [71] A. Baeza, A. Pfaltz, *Chem.--Eur. J.* **2010**, *16*, 2036-2039.

## 2. Entwicklung neuer P,N-Liganden für die Iridium-katalysierte asymmetrische Hydrierung

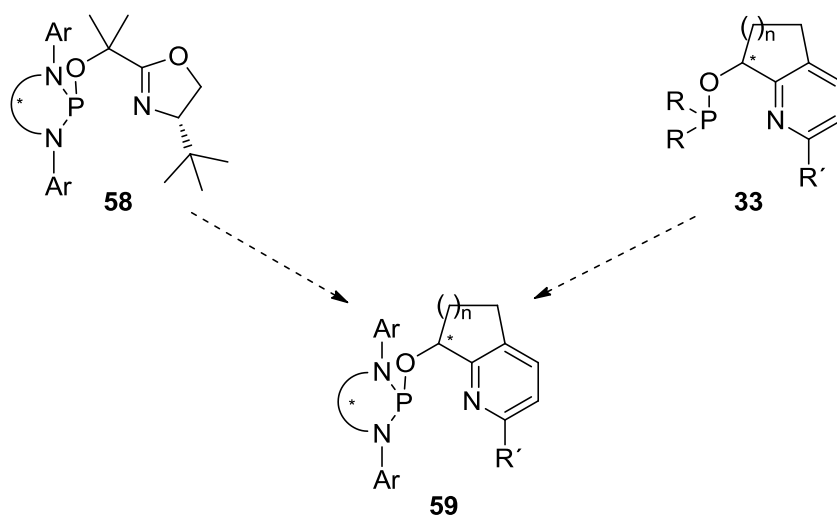
### 2.1 Allgemeines

Iridium Komplexe, basierend auf P,N-Liganden, zeigen eine hohe Aktivität bei der Hydrierung von unfunktionalisierten Alkenen. Es gibt inzwischen viele verschiedene Iridium-Komplexe, welche bei der Hydrierung bestimmter Substrate gute Enantioselektivitäten zeigen.<sup>[1,2]</sup> Die Entwicklung neuer chiraler Ligandensysteme für die Iridium-katalysierte Hydrierung geht daher weiter, mit dem Ziel, Katalysatoren schnell und leicht herzustellen und anschließend damit verschiedene Substrate effizienter zu hydrieren.

### 2.2 Aufgabenstellung

In der Arbeitsgruppe Pfaltz wurden bereits die P,N-Liganden **58**<sup>[2]</sup> und **33**<sup>[3]</sup> entwickelt (*Schema 2.1*). Sie zeigten bei der Iridium-katalysierten Hydrierung von verschiedenen ungesättigten Olefinen gute Ergebnisse hinsichtlich der Aktivitäten und Selektivitäten. Bei der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern zeigten sie ebenfalls gute Enantioselektivitäten. Aufgrund dessen entschied man sich für die Entwicklung eines neuen Ligandensystems **59**, welches die relevanten Strukturelemente der Liganden **58** und **33** vereinen sollte. Das Ziel war es, einen Iridium-Komplex zu finden, der bei den Hydrierungen für die Substratklasse der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester bessere Enantioselektivitäten liefern sollte.

Die Phosphinit-Liganden **33** sind, im Gegensatz zu den Oxazolin-basierten Liganden **58**, vor allem von substituierten Pyridinen abgeleitet. Beim Liganden **58** wurden durch die verschiedenen Aryl- oder Alkylgruppen am chiralen Diamin-Rückgrat die strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieser Liganden variiert (*Schema 2.1*).



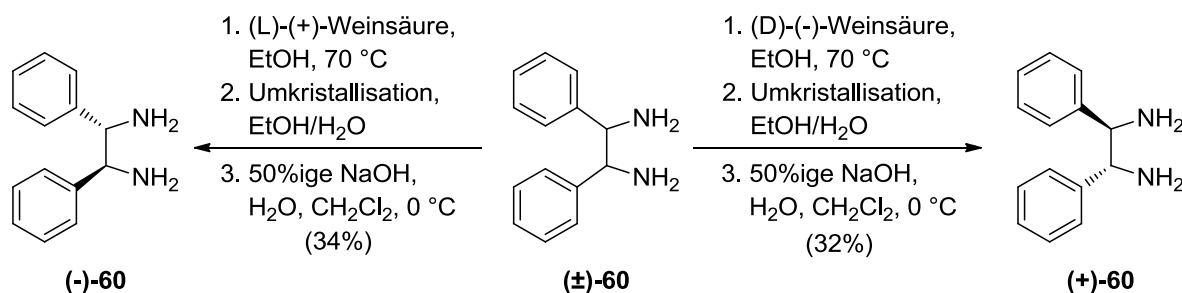
**Schema 2.1:** Mögliche neue Komplexstruktur.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vor allem jene Struktureinheiten, welche bereits bei den Hydrierungen von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern zu den besten Ergebnissen geführt hatten, berücksichtigt. So wurde für die Phosphordiamidit-Einheit das von (*R,R*)- bzw. (*S,S*)-Diphenylethylendiamin abgeleitete Diamin-Rückgrat und sechs verschiedene, von Pyridin abgeleitete chirale Pyridinalkohole, verwendet. Somit sollten zwölf neue verschiedene Iridium-Komplexe entwickelt werden und in der enantioselektiven Hydrierungen von unfunktionalisierten und funktionalisierten Olefinen getestet werden.

## 2.3 Synthese der P,N-Liganden

### 2.3.1 Synthesen von substituierten, chiralen Diphenylethylendiaminen

Als chirale Diamine wurden die Diphenylethylendiamine (*1R,2R*)-Diphenylethylendiamin ((+)-**60**) oder (*1S,2S*)-Diphenylethylendiamin ((-)-**60**) verwendet. Zu Beginn mussten die enantiomeren Diamine **60** voneinander getrennt werden.

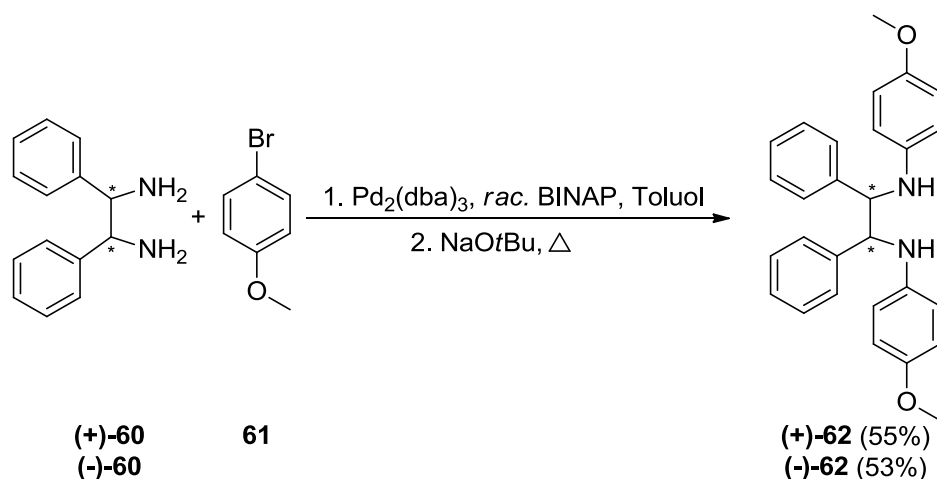


**Schema 2.2:** Trennung des chiralen (*R,R*)-Diamins (+)-**60** und (*S,S*)-Diamins (-)-**60** mit Weinsäure.

Dazu wurde das Gemisch mit (L)-(+)- oder (D)-(-)-Weinsäure umkristallisiert. Die Kristallisation wurde mehrmals wiederholt, bis das reine (1*R*,2*R*)-Diphenylethylendiamin ((+)-**60**) oder (1*S*,2*S*)-Diphenylethylendiamin ((-)-**60**) erhalten wurde (Schema 2.2).<sup>[4]</sup>

Die Reste an der Ethylenbrücke, d. h. die beiden Phenylringe, sorgen für eine konformative Fixierung des Rückgrates und haben aufgrund ihrer Entfernung zu den ans Metall koordinierenden Stellen eher einen geringeren Einfluss auf die elektronischen Effekte der P,N-Liganden. Dagegen haben die N-Substituenten sowohl einen sterischen als auch einen elektronischen Effekt auf den P,N-Liganden und somit auch einen Einfluss auf die Katalyse.

Als N-Substituenten boten sich mehrere Möglichkeiten an; aus vorherigen Arbeiten zeigte sich das 4-Bromanisol (**61**) als geeignet<sup>[2a]</sup> und wurde daher hier verwendet. Die Substitution des chiralen Diamins wurde in einer Buchwald-Hartwig-Aminierung<sup>[2a,5]</sup> zum substituierten, chiralen Diamin (**62**) umgesetzt. Dazu wurde *in situ* Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> mit *rac*-BINAP in Toluol vorkomplexiert, anschließend wurde das 4-Bromanisol (**61**) sowie das Natrium-*tert*-butylat (NaOtBu) und zuletzt das (1*R*,2*R*)-Diphenylethylendiamin ((+)-**60**) oder das (1*S*,2*S*)-Diphenylethylendiamin ((-)-**60**) zugegeben. Das gewünschte Produkt, das (1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin ((+)-**62**), wurde mit Ausbeuten von 41-55% erhalten, das (1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin ((-)-**62**) wurde mit 31-53% Ausbeute erhalten (Schema 2.3).

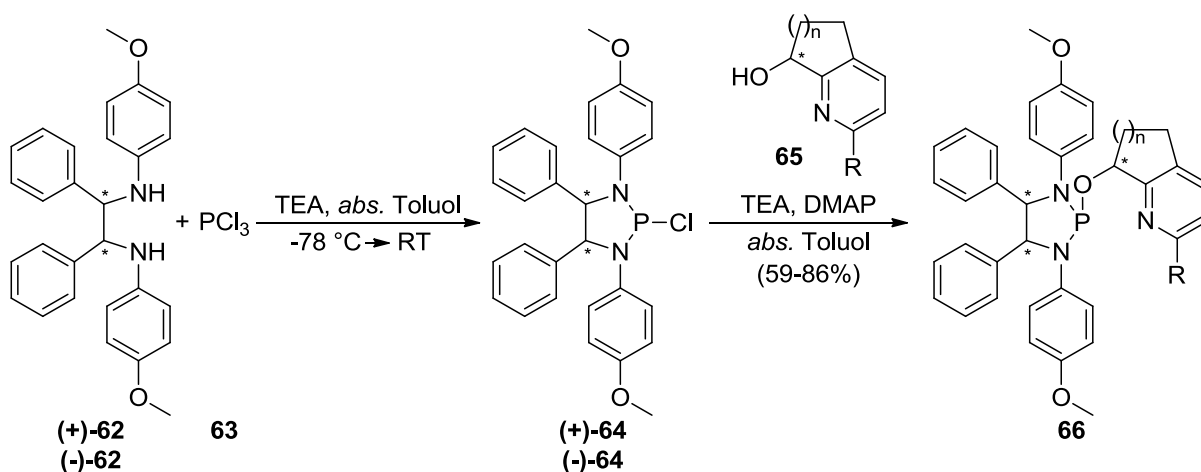


Schema 2.3: Herstellung des substituierten, chiralen (*R,R*)-Diamins (+)-**62** und des (*S,S*)-Diamins (-)-**62**.



### 2.3.2 Synthese der Diazaphospholidin-P,N-Liganden

Um die gewünschten P,N-Liganden zu erhalten, wurden zuerst die Phosphorchloridite hergestellt. Durch Umsetzung der chiralen Diamine (+)-**62** und (–)-**62** mit Phosphortrichlorid (**63**) in Gegenwart von Triethylamin in Toluol wurden diese hergestellt (*Schema 2.4*). Da die erhaltenen Phosphorchloridite (+)-**64** und (–)-**64** sehr sauerstoff- und wasserempfindlich waren, wurden sie unter Schutzgas filtriert und anschließend ohne Reinigung weiter umgesetzt.<sup>[2a]</sup>

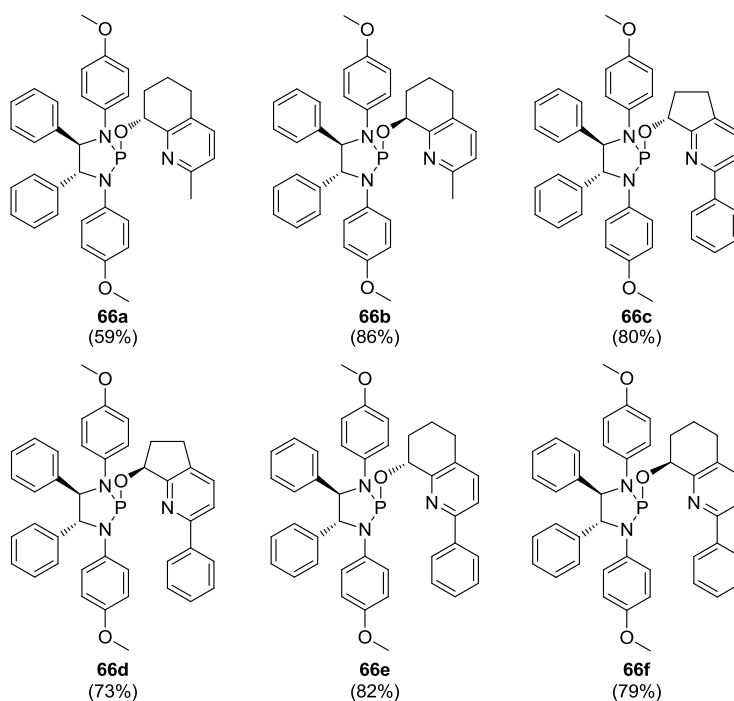


*Schema 2.4: Herstellung der P,N-Liganden 66.*

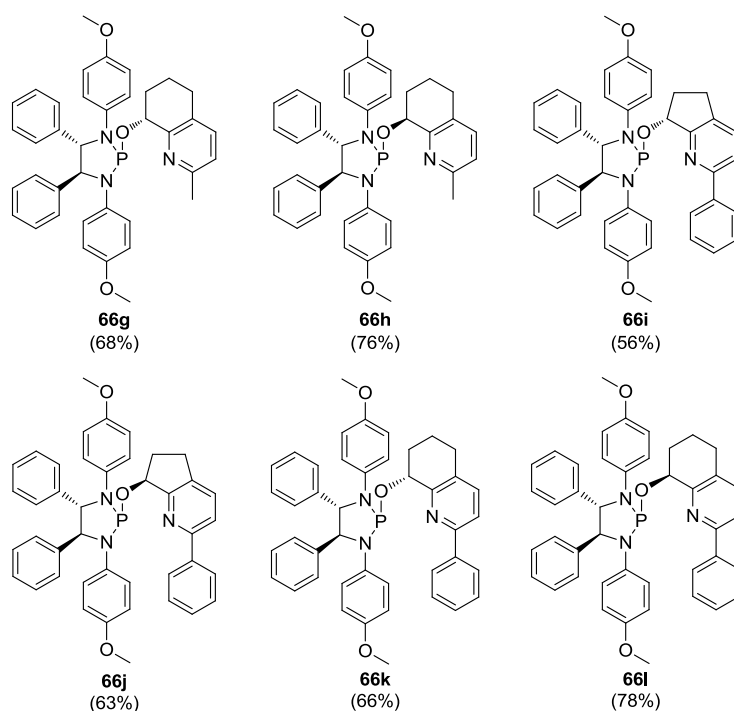
Die Phosphorchloridite (+)-**64** und (–)-**64** wurden direkt mit Triethylamin und 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP), sowie den verschiedenen chiralen Pyridinalkoholen **65** versetzt.<sup>[2a,5]</sup> Die chiralen Pyridinalkohole waren bereits vorhanden; sie wurden nach den bekannten Verfahren synthetisiert.<sup>[3]</sup> Die entstandenen Diazaphospholidin-P,N-Liganden **66** wurden in Ausbeuten von 59–86% über die letzten beiden Schritte erhalten (*Schema 2.4*).



Die folgenden zwölf Diazaphospholidin-P,N-Liganden **66a-l** wurde auf diese Art und Weise hergestellt. Die Ausbeuten wurden jeweils in Klammern angegeben (*Abbildung 2.1* und *Abbildung 2.2*).



**Abbildung 2.1:** Übersicht der hergestellten (*R,R,R*)- und (*R,R,S*)-Diazaphospholidin-P,N-Liganden **66a-f**.



**Abbildung 2.2:** Übersicht der hergestellten (*S,S,S*)- und (*S,S,R*)-Diazaphospholidin-P,N-Liganden **66g-l**.

## Entwicklung neuer P,N-Liganden

Die chemischen Verschiebungen aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der hergestellten Diazaphospholidin-P,N-Liganden wurden in *Tabelle 2.1* aufgelistet.

**Tabelle 2.1:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der P,N-Liganden **66a-l**.

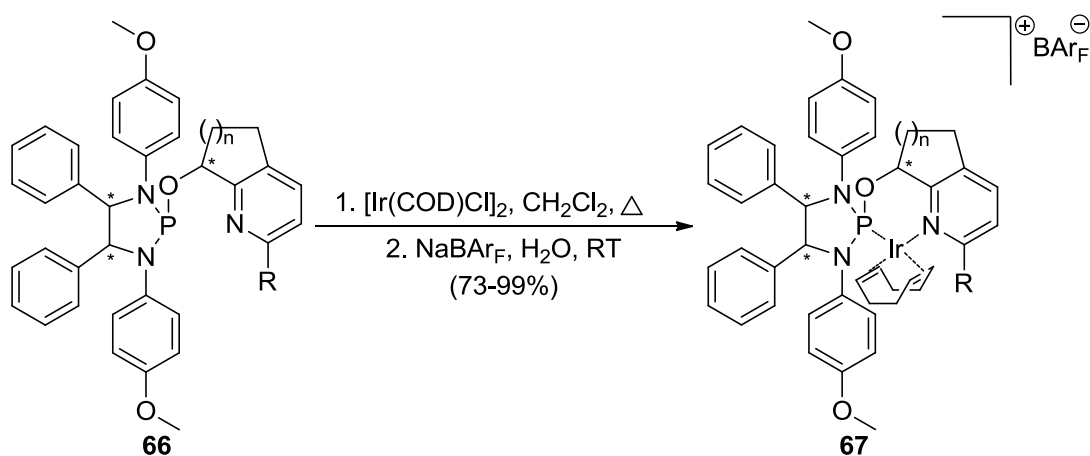
Eintrag	P,N-Ligand	Konfiguration	R	n	$^{31}\text{P}$ [ppm] <sup>a)</sup>
1	<b>66a</b>	<i>R,R,R</i>	Me	2	130.3
2	<b>66b</b>	<i>R,R,S</i>	Me	2	121.0
3	<b>66c</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	1	129.7
4	<b>66d</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	1	117.8
5	<b>66e</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	2	129.6
6	<b>66f</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	2	121.1
7	<b>66g</b>	<i>S,S,R</i>	Me	2	121.0
8	<b>66h</b>	<i>S,S,S</i>	Me	2	130.3
9	<b>66i</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	1	117.8
10	<b>66j</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	1	129.7
11	<b>66k</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	2	121.1
12	<b>66l</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	2	129.6

a) NMR-Messung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 162 MHz.

Die chemischen Verschiebungen zeigen jeweils die elektronischen Einflüsse der Arylsubstituenten, hier Anisol, und des verwendeten chiralen Pyridinalkohols. Die  $^{31}\text{P}$ -Signale lagen relativ nahe zusammen, zwischen 117.8 ppm und 130.3 ppm. Zu erkennen ist, dass die Signale abhängig von der Konfiguration waren, so liegt zum Beispiel das  $^{31}\text{P}$ -Signal des Liganden **66c** mit der (*R,R,R*)-Konfiguration, dem Phenylsubstituent und dem 5-Ring-Pyridinalkohol bei 129.7 ppm und im Vergleich dazu das  $^{31}\text{P}$ -Signal des Liganden **66d** mit (*R,R,S*)-Konfiguration nur bei 117.8 ppm. Es konnte außerdem beobachtet werden, dass alle Liganden mit (*R,R,R*)-Konfiguration und (*S,S,S*)-Konfiguration jeweils die höheren Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR zeigen, wie die Liganden mit der (*R,R,S*)- bzw. (*S,S,R*)-Konfiguration.

## 2.4 Synthese von Diazaphospholidin-Iridium-Komplexen

Die zuvor beschriebenen Diazaphospholidin-P,N-Liganden **66a-l** wurden mit Iridium-(cyclooctadien)chlor-Dimer ( $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ) nach der literaturbekannten Vorschrift komplexiert.<sup>[7]</sup> Hierzu wurde der Ligand in Dichlormethan gelöst und das  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  zugegeben und komplexiert. Anschließend wurde das Chlorid-Anion gegen das  $\text{BAr}_\text{F}$ -Anion (Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat) ausgetauscht. Nach Aufreinigung wurden die Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67a-l** mit Ausbeuten von 73-99% erhalten (*Schema 2.5*). Diese Komplexe erwiesen sich als luftstabil und waren somit leicht zu handhaben. Allerdings empfahl es sich, die orangen bis roten Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67a-l** im Kühlschrank unter Argon zu lagern.



*Schema 2.5: Herstellung der Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe.*

Analog zu dieser Methode konnte aus den zuvor hergestellten Diazaphospholidin-P,N-Liganden **66a-l** zwölf Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67a-l** erhalten werden. Die Ausbeuten wurden jeweils in Klammern angegeben (*Abbildung 2.3* und *Abbildung 2.4*).

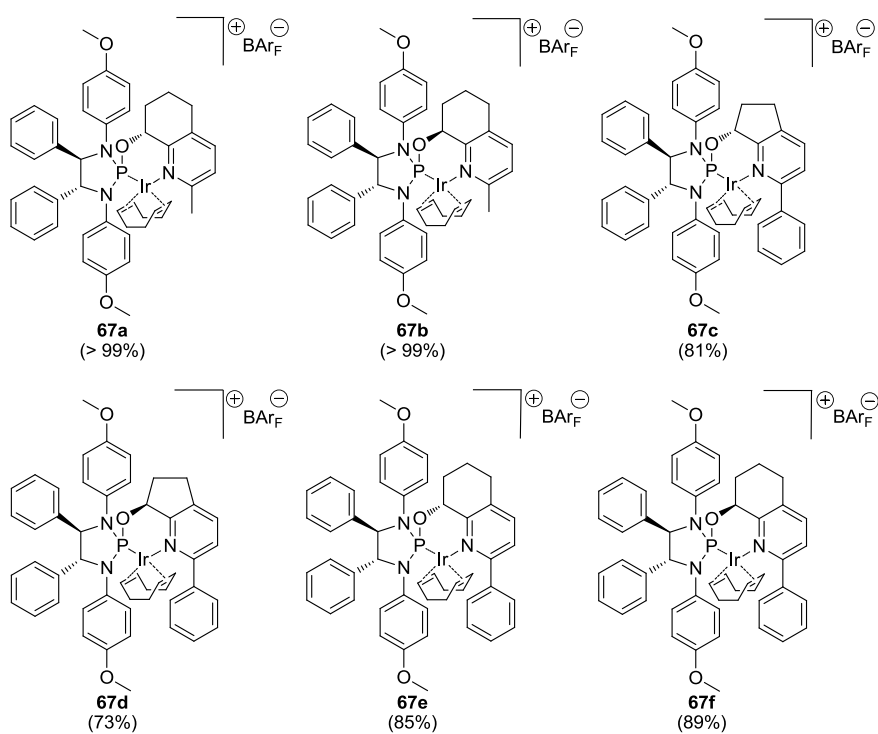


Abbildung 2.3: Die hergestellten (R,R,R)- und (R,R,S)-Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67a-f**.

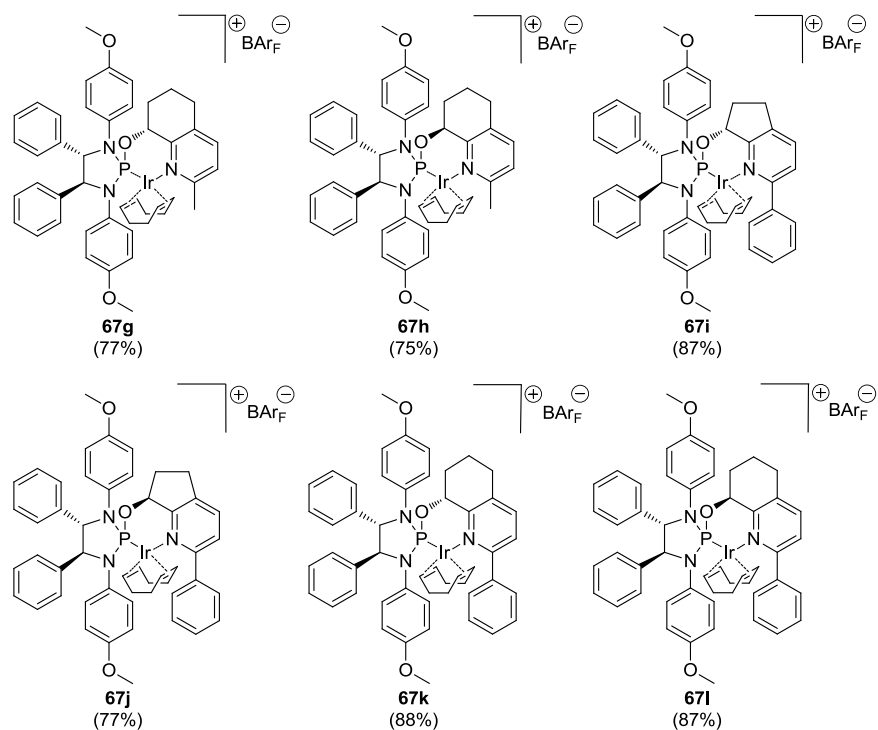


Abbildung 2.4: Die hergestellten (S,S,S)- und (S,S,R)-Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67g-l**.

Die chemischen Verschiebungen aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der hergestellten Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67a-l** wurden in *Tabelle 2.2* aufgelistet.

**Tabelle 2.2:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Iridium-Komplexe **67a-l**.

Eintrag	Komplex	Konfiguration	R	n	$^{31}\text{P}$ [ppm] <sup>a)</sup>
1	<b>67a</b>	<i>R,R,R</i>	Me	2	92.6
2	<b>67b</b>	<i>R,R,S</i>	Me	2	87.8
3	<b>67c</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	1	101.7
4	<b>67d</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	1	96.4
5	<b>67e</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	2	94.7
6	<b>67f</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	2	88.2
7	<b>67g</b>	<i>S,S,R</i>	Me	2	87.8
8	<b>67h</b>	<i>S,S,S</i>	Me	2	92.6
9	<b>67i</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	1	96.4
10	<b>67j</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	1	101.7
11	<b>67k</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	2	88.2
12	<b>67l</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	2	94.7

a) NMR-Messung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 162 MHz.

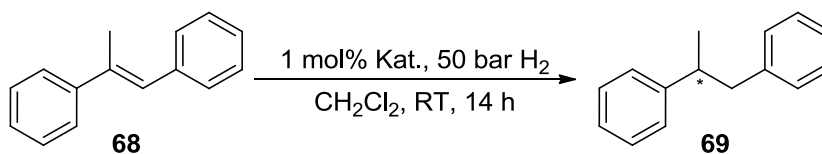
Wie schon zuvor bei den Diazaphospholidin-P,N-Liganden **66a-l** sind hier die gleichen Gemeinsamkeiten festzustellen. Die Signale liegen relativ nahe zusammen, zwischen 87.8 ppm und 101.7 ppm. Es wurde auch hier erkannt, dass die Signale abhängig von der relativen Konfiguration sind, so liegt zum Beispiel das  $^{31}\text{P}$ -Signal des Komplexes **67c** mit (*R,R,R*)-Konfiguration, dem Phenylsubstituent und dem 5-Ring-Pyridinalkohol bei 101.7 ppm und im Vergleich dazu das  $^{31}\text{P}$ -Signal des Komplexes **67d** mit (*R,R,S*)-Konfiguration nur bei 96.4 ppm. Dies war durchweg bei allen Komplexen zu erkennen, die Komplexe mit der gleichen Konfiguration, der (*R,R,R*)- bzw. (*S,S,S*)-Konfiguration, hatten jeweils eine höhere Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -Signals als die entsprechenden Komplexe mit der (*R,R,S*)- und (*S,S,R*)-Konfiguration.

### 2.5 Ergebnisse der Hydrierungen

Um den Einfluss der verschiedenen Chiralitätszentren, den verschiedenen Ringgrößen und verschiedenen Substituenten an dem Pyridinalkohol-Rückgrat der neuen Iridium-Komplexe **67a-l** auf ihre katalytischen Eigenschaften zu ermitteln, wurden sie in der enantioselektiven Hydrierung verschiedener Substrate getestet. Insbesondere wurden hier auch  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester eingesetzt, welche allerdings in Kapitel 3 separat diskutiert werden.

Die Hydrierungen wurden unter den bekannten Bedingungen durchgeführt, das heißt die Reaktionen wurden jeweils mit 0.1 mmol Substrat, 1 mol% Katalysatorbeladung in 0.5 ml Dichlormethan bei 50 bar Wasserstoffdruck für 14-20 h und Raumtemperatur durchgeführt.

In den folgenden Tabellen wurden die neuen Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67a-l** mit ihrer jeweiligen Konfiguration, den Resten (R), sowie den verschiedenen Ringgrößen (n) und der erreichte Umsatz und Enantiomerenüberschuss aufgeführt. Die jeweils besten Ergebnisse wurden grau hinterlegt.

2.5.1 Hydrierung von (*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen (**68**)Schema 2.6: Hydrierung von Substrat **68**.Tabelle 2.3: Hydrierergebnisse für (*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen (**68**).

Eintrag	Komplex	Konfiguration	R	n	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>67a</b>	<i>R,R,R</i>	Me	2	> 99	> 99 ( <i>R</i> )
2	<b>67b</b>	<i>R,R,S</i>	Me	2	> 99	98 ( <i>S</i> )
3	<b>67c</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	1	> 99	> 99 ( <i>R</i> )
4	<b>67d</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	1	> 99	> 99 ( <i>S</i> )
5	<b>67e</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	2	> 99	89 ( <i>R</i> )
6	<b>67f</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	2	> 99	92 ( <i>S</i> )
7	<b>67g</b>	<i>S,S,R</i>	Me	2	> 99	98 ( <i>R</i> )
8	<b>67h</b>	<i>S,S,S</i>	Me	2	> 99	> 99 ( <i>S</i> )
9	<b>67i</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	1	> 99	99 ( <i>R</i> )
10	<b>67j</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	1	> 99	> 99 ( <i>S</i> )
11	<b>67k</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	2	> 99	98 ( <i>R</i> )
12	<b>67l</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	2	> 99	92 ( <i>S</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{\text{R}1}$  = 18.4 min (**69**),  $t_{\text{R}2}$  = 21.5 min (**68**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OJ, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 219 nm,  $t_{\text{R}1}$  = 14.1 min (*(R)*-**69**),  $t_{\text{R}2}$  = 22.8 min (*(S)*-**69**).

Als erstes unfunktionalisiertes Alken wurde (*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen (**68**) eingesetzt. Die Ergebnisse waren exzellent, es ergaben sich jeweils vollständige Umsätze und mit Ausnahme von den Komplexen **67e**, **67f** und **67l**, welche 92% *ee* bzw. 89% *ee* lieferten, lagen die Enantiomerenüberschüsse der restlichen Komplexe über 98%. Für dieses Substrat zeigten sich also die neuen Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67a-l** als sehr geeignet. Sie lieferten, unabhängig von ihren unterschiedlichen Konfigurationen und unterschiedlichen Substituenten, sehr gute Ergebnisse hinsichtlich ihrer Aktivität und Enantioselektivität.

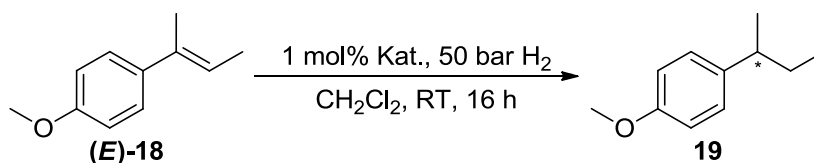
2.5.2 Hydrierung von (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten ((*E*)-**18**)

 Schema 2.7: Hydrierung von Substrat (*E*)-**18**.

 Tabelle 2.4: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten ((*E*)-**18**).

Eintrag	Komplex	Konfiguration	R	n	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>67a</b>	<i>R,R,R</i>	Me	2	> 99	95 ( <i>R</i> )
2	<b>67b</b>	<i>R,R,S</i>	Me	2	> 99	93 ( <i>S</i> )
3	<b>67c</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	1	> 99	99 ( <i>R</i> )
4	<b>67d</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	1	> 99	99 ( <i>S</i> )
5	<b>67e</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	2	> 99	96 ( <i>R</i> )
6	<b>67f</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	2	> 99	92 ( <i>S</i> )
7	<b>67g</b>	<i>S,S,R</i>	Me	2	> 99	89 ( <i>R</i> )
8	<b>67h</b>	<i>S,S,S</i>	Me	2	> 99	90 ( <i>S</i> )
9	<b>67i</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	1	> 99	98 ( <i>R</i> )
10	<b>67j</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	1	> 99	98 ( <i>S</i> )
11	<b>67k</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	2	> 99	94 ( <i>R</i> )
12	<b>67l</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	2	> 99	86 ( <i>S</i> )

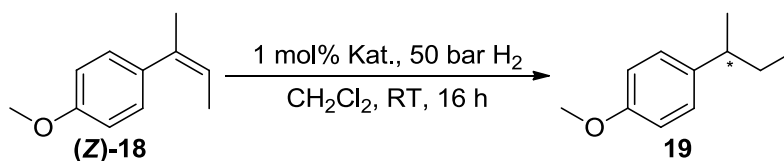
a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 18.4 min (**19**),  $t_{R2}$  = 21.5 min (**18**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler GC: γ-CD Trifluoracetylsilyl (30 m x 0.25 mm x 0.12 μm), 30 °C, 60 min, 10 °C/min, 160 °C, 5 min, 60 kPa H<sub>2</sub>,  $t_{R1}$  = 50.6 min ((*S*)-**19**),  $t_{R2}$  = 50.8 min ((*R*)-**19**).

Als weiteres unfunktionalisiertes Alken wurde (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten ((*E*)-**18**) eingesetzt. Die Ergebnisse waren ebenfalls hervorragend, es wurde jeweils vollständiger Umsatz erreicht. Mit Ausnahme von Komplex **67g** und **67l**, welche 89% *ee* bzw. 86% *ee* lieferten, lagen die Enantiomerenüberschüsse der restlichen Komplexe über 90%. Die Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67c** und **67d** lieferten sogar 99% *ee*. Für dieses Substrat zeigten sich die neuen Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67a-l** ebenfalls als sehr geeignet. Sie ergaben, unabhängig von ihren unterschiedlichen Konfigurationen und unterschiedlichen Substituenten, sehr gute Ergebnisse in Bezug auf ihre Aktivität und Enantioselektivität.



## 2.5.3 Hydrierung von (Z)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten ((Z)-18)



Schema 2.8: Hydrierung von Substrat (Z)-18.

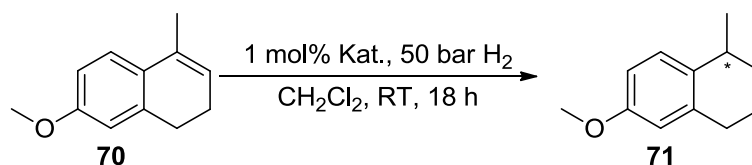
Tabelle 2.5: Hydrierergebnisse für (Z)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten ((Z)-18).

Eintrag	Komplex	Konfiguration	R	n	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>67a</b>	<i>R,R,R</i>	Me	2	> 99	83 ( <i>S</i> )
2	<b>67b</b>	<i>R,R,S</i>	Me	2	> 99	87 ( <i>R</i> )
3	<b>67c</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	1	> 99	97 ( <i>S</i> )
4	<b>67d</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	1	> 99	96 ( <i>R</i> )
5	<b>67e</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	2	> 99	82 ( <i>S</i> )
6	<b>67f</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	2	> 99	83 ( <i>R</i> )
7	<b>67g</b>	<i>S,S,R</i>	Me	2	> 99	87 ( <i>S</i> )
8	<b>67h</b>	<i>S,S,S</i>	Me	2	> 99	83 ( <i>R</i> )
9	<b>67i</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	1	> 99	96 ( <i>S</i> )
10	<b>67j</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	1	> 99	97 ( <i>R</i> )
11	<b>67k</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	2	> 99	87 ( <i>S</i> )
12	<b>67l</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	2	> 99	79 ( <i>R</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 12.1 min (**19**),  $t_{R2}$  = 14.8 min (**18**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler GC:  $\gamma$ -CD Trifluoracetylsilyl (30 m x 0.25 mm x 0.12  $\mu$ m), 60 °C, 60 min, 10 °C/min, 160 °C, 5 min, 60 kPa H<sub>2</sub>,  $t_{R1}$  = 65.9 min ((*S*)-**19**),  $t_{R2}$  = 66.1 min ((*R*)-**19**).

Als Vergleich zu dem *E*-Isomer (*E*)-**18** wurde hier (Z)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten ((Z)-**18**) verwendet. Die Ergebnisse waren ähnlich wie beim (*E*)-Isomer (vgl. Tabelle 2.4). Überall wurde vollständiger Umsatz erzielt und die Enantiomerenüberschüsse lagen zwischen 79-97%. Die Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67c** und **67j** lieferten bei vollständigem Umsatz 97% *ee*. Es zeigte sich, dass das (*Z*)-Isomer schwieriger zu hydrieren war als das (*E*)-Isomer (schlechtere *ee* bei der gleichen Reaktionszeit), für das (*E*)-Isomer ergaben sich 99% *ee*, aber trotzdem zeigten sich die neuen Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67a-l** auch für dieses Substrat als geeignet.

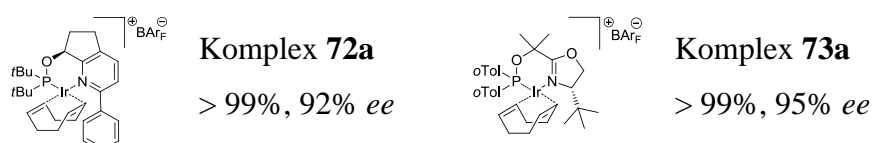
2.5.4 Hydrierung von 7-Methoxy-4-methyl-1,2-dihydronaphthalin (**70**)Schema 2.9: Hydrierung von Substrat **70**.Tabelle 2.6: Hydrierergebnisse für 7-Methoxy-4-methyl-1,2-dihydronaphthalin (**70**).

Eintrag	Komplex	Konfiguration	R	n	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>67a</b>	<i>R,R,R</i>	Me	2	> 99	62 ( <i>S</i> )
2	<b>67b</b>	<i>R,R,S</i>	Me	2	> 99	48 ( <i>R</i> )
3	<b>67c</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	1	> 99	85 ( <i>S</i> )
4	<b>67d</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	1	> 99	85 ( <i>R</i> )
5	<b>67e</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	2	98	78 ( <i>S</i> )
6	<b>67f</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	2	95	64 ( <i>R</i> )
7	<b>67g</b>	<i>S,S,R</i>	Me	2	> 99	52 ( <i>S</i> )
8	<b>67h</b>	<i>S,S,S</i>	Me	2	> 99	63 ( <i>R</i> )
9	<b>67i</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	1	> 99	87 ( <i>S</i> )
10	<b>67j</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	1	> 99	87 ( <i>R</i> )
11	<b>67k</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	2	> 99	73 ( <i>S</i> )
12	<b>67l</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	2	> 99	77 ( <i>R</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 17.5 min (**71**),  $t_{R2}$  = 18.8 min (**70**).

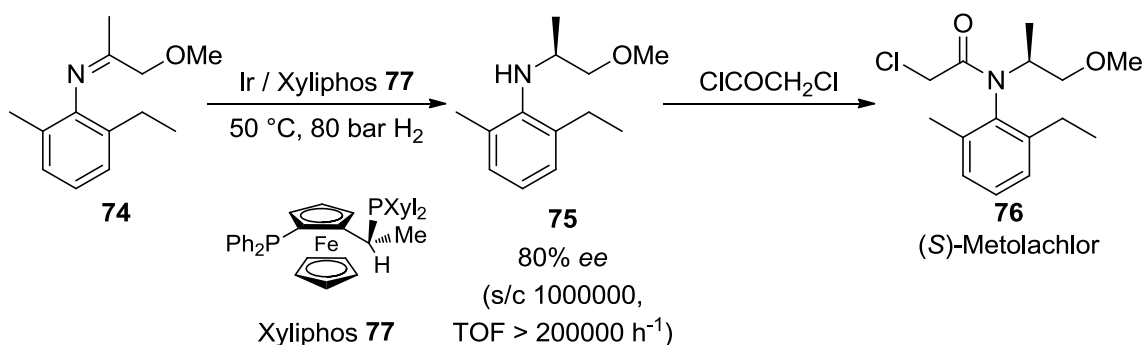
b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan, 20 °C, 0.5 ml/min, 211 nm,  $t_{R1}$  = 20.7 min ((*R*)-**71**),  $t_{R2}$  = 27.6 min ((*S*)-**71**).

Für das cyclische Alken 7-Methoxy-4-methyl-1,2-dihydronaphthalin (**70**) wurden bei vollständigem Umsatz Enantiomerenüberschüsse von 48-87% erzielt. Die besten Ergebnisse für dieses Substrat wurden mit dem (*S,S,R*)-Komplex **67i** und dem (*S,S,S*)-Komplex **67j** sowie den enantiomeren Katalysatoren dem (*R,R,R*)-Komplex **67c** und dem (*R,R,S*)-Komplex **67d** erzielt (85-87% *ee*). Aus früheren Arbeiten lagen die erzielten Enantiomerenüberschüsse allerdings höher, bei 92% *ee* mit dem Pyridinylphosphinit-Komplex **72a**<sup>[3a]</sup> und 95% *ee* mit dem SimplePHOX-Komplex **73a** (Abbildung 2.5).<sup>[8]</sup>

Abbildung 2.5: Hydrierergebnisse mit Komplex **72a** und **73a** für das Substrat **70**.

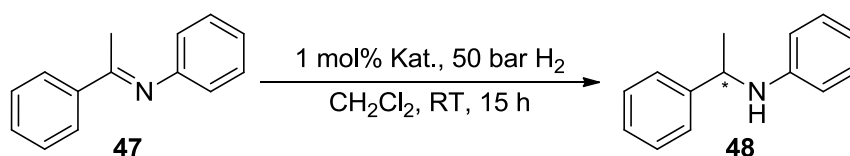
2.5.5 Hydrierung von *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**47**)

Sowohl in Naturstoffen, als auch in nicht-natürlichen Substanzen findet man als Strukturelement häufig chirale Amine. Da die asymmetrische Hydrierung eine direkte, atom-ökonomische Route ist, optisch aktive Amine herzustellen, hat sie in den letzten Jahren sehr viel Beachtung erhalten.<sup>[9]</sup> Ein Beispiel ist die industrielle Synthese des Herbizides (*S*)-Metolachlor **76**.<sup>[10]</sup>



*Schema 2.10: Hydrierungsprozess zu (*S*)-Metolachlor **76**.*

Viele Katalysatoren sind für diese Substratklasse wenig aktiv oder benötigen hohe Katalysatorbeladungen. Somit stellte sich die Iridium-katalysierte Hydrierung für diese Substrate als sehr anspruchsvoll heraus. Es besteht daher noch die Möglichkeit, die Enantioselektivitäten in der Hydrierung verschiedener Imine zu verbessern. In dieser Arbeit wurde das *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**47**) verwendet, welches schon des Öfteren als Substrat verwendet wurde.



Schema 2.11: Hydrierung von Substrat 47.

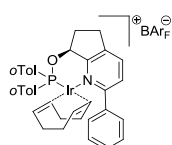
Tabelle 2.7: Hydrierergebnisse für (N)-(1-Phenylethyliden)-anilin (47).

Eintrag	Komplex	Konfiguration	R	n	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>67a</b>	<i>R,R,R</i>	Me	2	> 99	<i>rac.</i>
2	<b>67b</b>	<i>R,R,S</i>	Me	2	> 99	<i>rac.</i>
3	<b>67c</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	1	31	<i>rac.</i>
4	<b>67d</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	1	> 99	9 ( <i>R</i> )
5	<b>67e</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	2	16	6 ( <i>S</i> )
6	<b>67f</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	2	46	34 ( <i>R</i> )
7	<b>67g</b>	<i>S,S,R</i>	Me	2	> 99	<i>rac.</i>
8	<b>67h</b>	<i>S,S,S</i>	Me	2	> 99	<i>rac.</i>
9	<b>67i</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	1	57	3 ( <i>S</i> )
10	<b>67j</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	1	> 99	14 ( <i>R</i> )
11	<b>67k</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	2	54	35 ( <i>S</i> )
12	<b>67l</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	2	25	3 ( <i>R</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 150 °C, 10 °C/min, 250 °C, 10 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 12.7 min (**48**),  $t_{R2}$  = 13.1 min (**47**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 208 nm,  $t_{R1}$  = 22.2 min ((*S*)-**48**),  $t_{R2}$  = 28.8 min ((*R*)-**48**).

Das Imin-Substrat **47** stellte sich als schwierig heraus. Es wurde in einigen Fällen zwar vollständiger Umsatz geliefert, allerdings wurde dabei ein racemisches Gemisch des Produktes erhalten. Bei den übrigen Hydrierungen wurden Umsätze zwischen 16-57% erzielt und die Enantiomerenüberschüsse lagen bei moderaten 3-35%. Die besten Resultate lieferten die Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67f** und **67k**, welche 46% bzw. 54% Umsatz und 34% *ee* bzw. 35% *ee* ergaben. Die Ergebnisse zeigen, dass die neuen Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67a-l** für dieses Substrat ungeeignet sind.<sup>[9d,g]</sup>



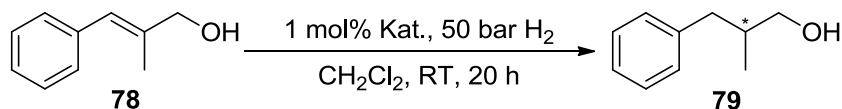
Komplex **72b**

> 99%, 82% *ee*

Abbildung 2.6: Hydrierergebnisse mit Komplex **72b** für das Substrat **47**.

2.5.6 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-3-phenylprop-2-en-1-ol (**78**)

Allylische Alkohole können nicht nur durch die Doppelbindung der Olefine, sondern auch durch die OH-Gruppe an das Metallzentrum koordinieren. *R. Crabtree* zeigte schon 1983, dass  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PCy}_3)(\text{Py})]\text{PF}_6$  nicht nur drei- oder vierfachsubstituierte Alkene hydrieren konnte, sondern auch Olefine mit koordinierenden funktionellen Gruppen wie Alkohole, Ester oder Carbonyle.<sup>[11,12]</sup> Das Substrat wird durch die Koordination ans Metallzentrum vororientiert und so kann durch die Wahl eines geeigneten chiralen Liganden eine Umgebung erzeugt werden, welche gute Enantioselektivitäten ermöglicht. Hier wurde als erstes funktionalisiertes Alken (*E*)-2-Methyl-3-phenylprop-2-en-1-ol (**78**) getestet.

Schema 2.12: Hydrierung von Substrat **78**.Tabelle 2.8: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-3-phenylprop-2-en-1-ol (**78**).

Eintrag	Komplex	Konfiguration	R	n	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>67a</b>	<i>R,R,R</i>	Me	2	> 99	69 ( <i>R</i> )
2	<b>67b</b>	<i>R,R,S</i>	Me	2	> 99	73 ( <i>S</i> )
3	<b>67c</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	1	> 99	90 ( <i>R</i> )
4	<b>67d</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	1	> 99	76 ( <i>S</i> )
5	<b>67e</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	2	61	24 ( <i>S</i> )
6	<b>67f</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	2	> 99	75 ( <i>R</i> )
7	<b>67g</b>	<i>S,S,R</i>	Me	2	> 99	74 ( <i>R</i> )
8	<b>67h</b>	<i>S,S,S</i>	Me	2	> 99	71 ( <i>S</i> )
9	<b>67i</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	1	> 99	89 ( <i>R</i> )
10	<b>67j</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	1	> 99	95 ( <i>S</i> )
11	<b>67k</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	2	> 99	72 ( <i>S</i> )
12	<b>67l</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	2	82	3 ( <i>R</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{\text{R}1}$  = 14.3 min (**79**),  $t_{\text{R}2}$  = 16.1 min (**78**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan/*i*PrOH 95:5, 40 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{\text{R}1}$  = 20.5 min ((*S*)-**79**),  $t_{\text{R}2}$  = 22.7 min ((*R*)-**79**).

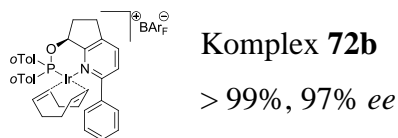
Die neu hergestellten Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67a-l** lieferten Enantiomerenüberschüsse von 3-95%. Die Umsätze waren vollständig, mit Ausnahme der Iridium-Komplexe **67e** und **67l**, welche 61% bzw. 82% Umsatz ergaben. Die besten

## Entwicklung neuer P,N-Liganden

---

Ergebnisse lieferten die Iridium-Komplexe **67c** und **67j**, bei vollständigem Umsatz wurden 90% *ee* bzw. 95% *ee* erzielt.

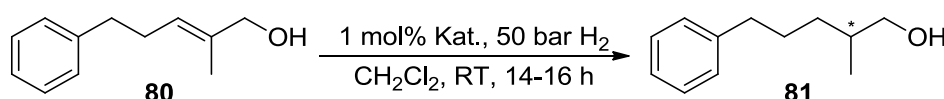
In früheren Arbeiten konnte mit dem Pyridinylphosphinit-Komplex **72b** bei vollständigem Umsatz bereits ein Enantiomerenüberschuss von 97% gefunden werden (*Abbildung 2.6*).<sup>[3a,13]</sup>



*Abbildung 2.7: Hydrierergebnis mit Komplex 72b für das Substrat 78.*

2.5.7 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-5-phenylpent-2-en-1-ol (**80**)

Enantioselektive Hydrierungen des Allylalkohols **80** wurden bisher noch nicht beschrieben; die Verbindung wurde lediglich als ein Zwischenprodukt bei einer Totalsynthese beschrieben.<sup>[14]</sup> Für dieses neue Substrat sind hier nur die Hydrierungen mit den neuen Komplexen **67a-l** aufgeführt. Der Allylalkohol (*E*)-2-Methyl-5-phenylpent-2-en-1-ol (**80**) besitzt eine längere Seitenkette als der Allylalkohol **78**, welcher zuvor beschrieben wurde.

Schema 2.13: Hydrierung von Substrat **80**.Tabelle 2.9: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-5-phenylpent-2-en-1-ol (**80**).

Eintrag	Komplex	Konfiguration	R	n	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>67a</b>	<i>R,R,R</i>	Me	2	> 99	31 ( <i>R</i> )
2	<b>67b</b>	<i>R,R,S</i>	Me	2	> 99	45 ( <i>S</i> )
3	<b>67c</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	1	> 99	90 ( <i>R</i> )
4	<b>67d</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	1	> 99	77 ( <i>S</i> )
5	<b>67e</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	2	98	59 ( <i>R</i> )
6	<b>67f</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	2	98	55 ( <i>S</i> )
7	<b>67g</b>	<i>S,S,R</i>	Me	2	> 99	55 ( <i>R</i> )
8	<b>67h</b>	<i>S,S,S</i>	Me	2	> 99	54 ( <i>S</i> )
9	<b>67i</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	1	> 99	86 ( <i>R</i> )
10	<b>67j</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	1	> 99	90 ( <i>S</i> )
11	<b>67k</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	2	> 99	65 ( <i>S</i> )
12	<b>67l</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	2	82	68 ( <i>R</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 150 °C, 25 min, 10 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 25.0 min (**81**),  $t_{R2}$  = 26.1 min (**80**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 79.8 min ((*S*)-**81**),  $t_{R2}$  = 85.5 min ((*R*)-**81**).

Es wurden auch hier ähnliche Beobachtungen wie zuvor gemacht. Die Komplexe mit dem Fünfring im Rückgrat waren effizienter als solche mit dem Sechsring. Komplexe mit dem Phenylsubstituenten am Pyridinring lieferten bessere Resultate als solche mit dem Methylsubstituenten am Rückgrat. Außerdem wurde auch hier die absolute Konfiguration des Produktes durch die Stereochemie am C7-Atom der Cyclopentyl- bzw. C8-Atom der Cyclohexyl-Einheit des Liganden bestimmt.

## Entwicklung neuer P,N-Liganden

Von den neu hergestellten Diazaphospholidin-Iridium-Komplexen **67a-l** lieferten die Iridium-Komplexe **67c** und **67j** bei vollständigem Umsatz einen Enantiomerenüberschuss von 90%. Alle anderen Katalysatoren **67a-b**, **67d-i** und **67k-l** ergaben lediglich 31-86% *ee*.

Der Allylkohol **80** wurde außerdem mit ausgewählten, in der Arbeitsgruppe bereits vorhandenen, Iridium-Komplexen hydriert. Das beste Ergebnis lieferte hierbei der Pyridinylphosphinit-Iridium-Komplex **72b**, der bei vollständigem Umsatz einen Enantiomerenüberschuss von 96% erzielte (*Abbildung 2.7*). Die weiteren Ergebnisse der Hydrierungen für dieses Substrat **80** werden im nächsten Kapitel näher beschrieben (siehe Abschnitt 3.6.1).

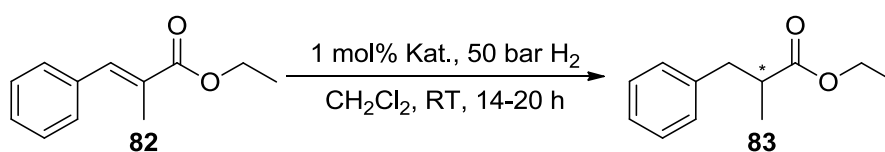


*Abbildung 2.8: Hydrierergebnis mit Komplex 72b für das Substrat 80.*



2.5.8 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureethylester (**82**)

Als nächste funktionalisierte Substrate wurden verschiedene  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester getestet. Zuerst wurde ein  $\alpha$ -methylierter Carbonsäureester, (*E*)-2-Methylzimtsäureethylester (**82**), eingesetzt.

Schema 2.14: Hydrierung von Substrat **82**.Tabelle 2.10: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureethylester (**82**).

Eintrag	Komplex	Konfiguration	R	n	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>67a</b>	<i>R,R,R</i>	Me	2	> 99	<i>rac.</i>
2	<b>67b</b>	<i>R,R,S</i>	Me	2	> 99	25 ( <i>R</i> )
3	<b>67c</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	1	> 99	77 ( <i>R</i> )
4	<b>67d</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	1	92	60 ( <i>S</i> )
5	<b>67e</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	2	20	70 ( <i>R</i> )
6	<b>67f</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	2	14	47 ( <i>S</i> )
7	<b>67g</b>	<i>S,S,R</i>	Me	2	90	35 ( <i>S</i> )
8	<b>67h</b>	<i>S,S,S</i>	Me	2	> 99	7 ( <i>S</i> )
9	<b>67i</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	1	65	61 ( <i>R</i> )
10	<b>67j</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	1	> 99	78 ( <i>S</i> )
11	<b>67k</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	2	9	46 ( <i>R</i> )
12	<b>67l</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	2	14	42 ( <i>S</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 14.9 min (**83**),  $t_{R2}$  = 17.7 min (**82**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 19.9 min ((*R*)-**83**),  $t_{R2}$  = 22.1 min ((*S*)-**83**).

Die  $\alpha$ -methylierten Substrate sind bekanntlich schwierige Substrate für die Iridium-katalysierte Hydrierung.<sup>[15]</sup> Es konnte für dieses Substrat **82** nicht mit allen neuen Diazaphospholidin-Iridium-Komplexen vollständiger Umsatz erreicht werden. Das beste Ergebnis lieferten die Iridium-Komplexe **67c** und **67j**; bei vollständigem Umsatz wurde ein Enantiomerenüberschuss von 78% bzw. 77% erzielt. Es wurden hier die gleichen Trends, welche schon zuvor festgestellt worden waren, beobachtet. Im Vergleich zu den Pyridinylphosphinit-Komplexen, bei denen der Iridium-Komplex **72a** mit vollständigem

## Entwicklung neuer P,N-Liganden

Umsatz und 69% *ee* das beste Resultat ergab, konnte eine Verbesserung des Enantiomerenüberschusses (78%) erreicht werden.<sup>[13]</sup> Allerdings lieferte bereits der Oxazolin-diazaphospholidin-Komplex **84a** für dieses Substrat 95% Umsatz und 88% *ee* (Abbildung 2.8).<sup>[16]</sup> Somit konnte mit den neu hergestellten Diazaphospholidin-Iridium-Komplexen **67a-l** eine Verbesserung gegenüber den Pyridinylphosphinit-Komplexen erzielt werden, aber keine Verbesserung gegenüber den Oxazolin-diazaphospholidin-Komplexen.

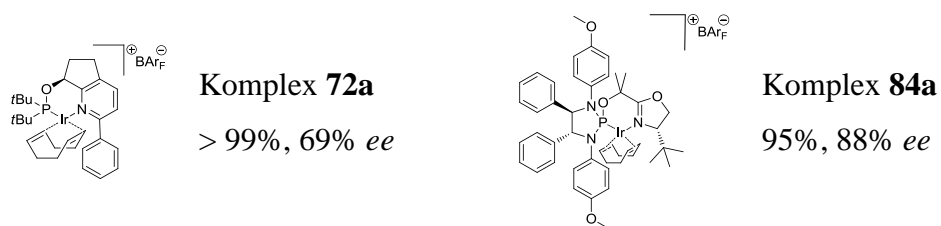
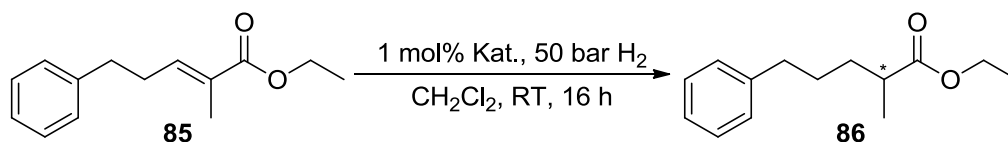


Abbildung 2.9: Hydrierergebnisse mit den Komplexen **72a** und **84a** für das Substrat **82**.

2.5.9 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**85**)

Als weiterer  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäureester wurde (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-pentensäureethylester (**85**) verwendet. Er ist ebenfalls  $\alpha$ -methyliert, aber er besitzt im Vergleich zu Substrat **82** eine aliphatische Seitenkette.

Schema 2.15: Hydrierung von Substrat **85**.Tabelle 2.11: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**85**).

Eintrag	Komplex	Konfiguration	R	n	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>67a</b>	<i>R,R,R</i>	Me	2	> 99	<i>rac.</i>
2	<b>67b</b>	<i>R,R,S</i>	Me	2	92	7 (–)
3	<b>67c</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	1	> 99	91 (–)
4	<b>67d</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	1	86	68 (+)
5	<b>67e</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	2	99	89 (–)
6	<b>67f</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	2	67	33 (+)
7	<b>67g</b>	<i>S,S,R</i>	Me	2	> 99	12 (–)
8	<b>67h</b>	<i>S,S,S</i>	Me	2	> 99	14 (–)
9	<b>67i</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	1	> 99	80 (–)
10	<b>67j</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	1	> 99	92 (+)
11	<b>67k</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	2	60	71 (–)
12	<b>67l</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	2	> 99	92 (+)

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 5 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 19.2 min (**86**),  $t_{R2}$  = 20.8 min (**85**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan/*i*PrOH 97:3, 20 °C, 0.5 ml/min, 210 nm,  $t_{R1}$  = 24.2 min ((+)-**86**),  $t_{R2}$  = 33.0 min (–)-**86**).

Es konnte bei diesem Substrat ein matched/mismatched Effekt erkannt werden. Die neuen Komplexe mit (*R,R,R*)-Konfiguration (**67c**, **67e**) bzw. (*S,S,S*)-Konfiguration (**67j**, **67l**) lieferten deutlich bessere Resultate als diejenigen mit (*R,R,S*)- (**67d**, **67f**) bzw. (*S,S,R*)-Konfiguration (**67i**, **67k**).

Es konnten auch hier die gleichen Beobachtungen gemacht werden, welche zuvor schon gefunden wurden. Die Komplexe mit einem Fünfring im Rückgrat (**67c**, **67j**) lieferten bessere Ergebnisse als solche mit einem Sechsring (**67e**, **67l**) und die Komplexe bei denen ein

Phenylsubstituent am Rückgrat befand (z. B. **67c**, **67e**, **67j**, **67l**), lieferten ebenfalls die besseren Ergebnisse als solche mit einem Methylsubstituenten (**67a**, **67b**, **67g**, **67h**).

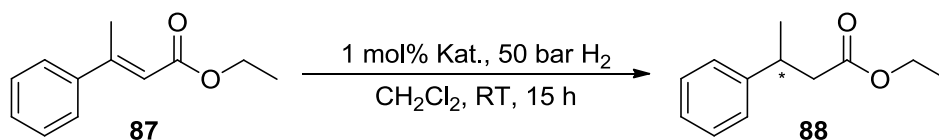
Die absolute Konfiguration des Produktes wurde durch die Stereochemie am C7-Atom der Cyclopentyl- bzw. C8-Atom der Cyclohexyl-Einheit im Rückgrat des Iridium-Komplexes bestimmt (Vergleiche Eintrag 3, 4 und 9, 10).

Die Umsätze lagen zwischen 60-92% und die Enantiomerenüberschüsse zwischen 7-92%. Die besten Ergebnisse lieferten die Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67j** und **67l**, bei vollständigem Umsatz wurden 92% *ee* erreicht.

Dieses Substrat wurde mit weiteren in der Arbeitsgruppe vorhandenen Iridium-Komplexen in der asymmetrischen Hydrierung getestet. Diese Ergebnisse sind im nächsten Kapitel unter 3.4.1 zusammengefasst.

2.5.10 Hydrierung von (*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (**87**)

Nachdem zuerst  $\alpha$ -methylierte Carbonsäureester getestet wurden, verwendete man nun  $\beta$ -methylierte Carbonsäureester. Diese hatten sich in vorherigen Arbeiten als leichtere Hydriersubstrate erwiesen.<sup>[2,3,15]</sup> Die *Tabelle 2.12* zeigt die Ergebnisse der Hydrierung von (*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (**87**).

Schema 2.16: Hydrierung von Substrat **87**.Tabelle 2.12: Hydrierergebnisse für (*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (**87**).

Eintrag	Komplex	Konfiguration	R	n	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>67a</b>	<i>R,R,R</i>	Me	2	> 99	88 ( <i>R</i> )
2	<b>67b</b>	<i>R,R,S</i>	Me	2	> 99	87 ( <i>S</i> )
3	<b>67c</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	1	> 99	93 ( <i>R</i> )
4	<b>67d</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	1	> 99	95 ( <i>S</i> )
5	<b>67e</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	2	94	92 ( <i>R</i> )
6	<b>67f</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	2	95	84 ( <i>S</i> )
7	<b>67g</b>	<i>S,S,R</i>	Me	2	> 99	89 ( <i>R</i> )
8	<b>67h</b>	<i>S,S,S</i>	Me	2	> 99	92 ( <i>S</i> )
9	<b>67i</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	1	> 99	94 ( <i>R</i> )
10	<b>67j</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	1	> 99	95 ( <i>S</i> )
11	<b>67k</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	2	90	90 ( <i>R</i> )
12	<b>67l</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	2	94	90 ( <i>S</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 15.1 min (**88**),  $t_{R2}$  = 17.6 min (**87**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 13.2 min ((*R*)-**88**),  $t_{R2}$  = 14.6 min ((*S*)-**88**).

Für dieses Substrat **87** konnten die gleichen Beobachtungen gemacht werden, wie bei den Substraten zuvor. Die Komplexe mit einem Fünfring im Rückgrat lieferten bessere Ergebnisse als solche mit einem Sechsring im Rückgrat und die Komplexe mit einem Phenylsubstituenten am Pyridinring waren effizienter als solche mit einem Methylsubstituenten. Es wurde auch hier beobachtet, dass die absolute Konfiguration des Produktes durch die Stereochemie am C7-Atom der Cyclopentyl- bzw. C8-Atom der Cyclohexyleinheit des Liganden bestimmt wurde.

## Entwicklung neuer P,N-Liganden

Die Umsätze lagen zwischen 90-99% und die Enantiomerenüberschüsse lagen zwischen hervorragenden 84-95%. Die Iridium-Komplexe **67d** und **67j** lieferten das beste Ergebnis, sie ergaben bei vollständigem Umsatz 95% *ee*.

Aus vorherigen Arbeiten wurde mit dem Pyridinylphosphinit-Komplex **72a** bei vollständigem Umsatz ein Enantiomerenüberschuss von 99% gefunden.<sup>[3a,13]</sup> Bei den strukturähnlichen Oxazolin-diazaphospholidin-Komplexen konnte mit dem Komplex **84b** bei vollständigem Umsatz ein Enantiomerenüberschuss von 98% erzielt werden (Abbildung 2.9).<sup>[2b,16]</sup>

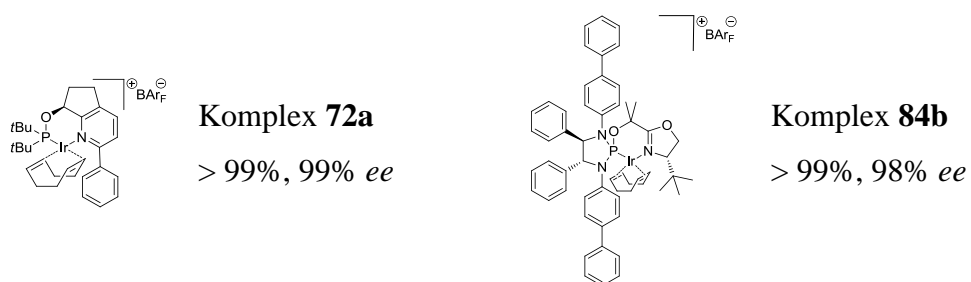
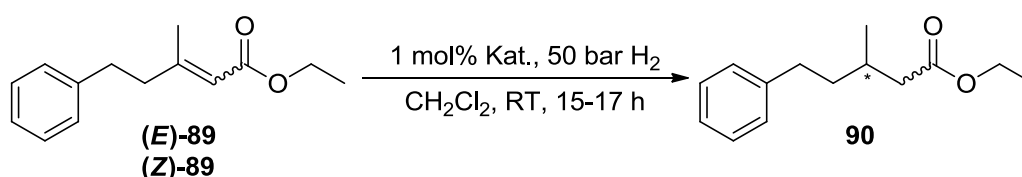


Abbildung 2.10: Hydrierergebnisse mit den Komplexen **72a** und **84b** für das Substrat **87**.

2.5.11 Hydrierung von (Z)- bzw. (E)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**89**)

Als weiteren  $\beta$ -methylierten Carbonsäureester wurde (Z)- bzw. (E)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**89**) verwendet. Es handelte sich ebenfalls um ein ähnliches Substrat wie der  $\alpha$ -methylierte Carbonsäureester **85**, jedoch war die Methyl-Gruppe in  $\beta$ -Position. Außerdem war Substrat **89** ein ähnlicher Carbonsäureester wie zuvor Substrat **87**, allerdings war die Seitenkette um zwei Kohlenstoffatome länger.

Schema 2.17: Hydrierung von Substrat **89**.Tabelle 2.13: Hydrierergebnisse für (E)- bzw. (Z)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**89**).

Eintrag	Substrat	Komplex	Konfiguration	R	n	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	(E)- <b>89</b>	<b>67a</b>	<i>R,R,R</i>	Me	2	> 99	40 ( <i>R</i> )
2	(E)- <b>89</b>	<b>67b</b>	<i>R,R,S</i>	Me	2	> 99	33 ( <i>S</i> )
3	(E)- <b>89</b>	<b>67c</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	1	> 99	93 ( <i>R</i> )
4	(E)- <b>89</b>	<b>67d</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	1	> 99	88 ( <i>S</i> )
5	(E)- <b>89</b>	<b>67e</b>	<i>R,R,R</i>	Ph	2	95	86 ( <i>R</i> )
6	(E)- <b>89</b>	<b>67f</b>	<i>R,R,S</i>	Ph	2	95	67 ( <i>S</i> )
7	(E)- <b>89</b>	<b>67i</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	1	> 99	90 ( <i>R</i> )
8	(E)- <b>89</b>	<b>67j</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	1	> 99	93 ( <i>S</i> )
9	(E)- <b>89</b>	<b>67l</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	2	> 99	82 ( <i>S</i> )
10	(Z)- <b>89</b>	<b>67g</b>	<i>S,S,R</i>	Me	2	> 99	52 ( <i>S</i> )
11	(Z)- <b>89</b>	<b>67h</b>	<i>S,S,S</i>	Me	2	99	56 ( <i>R</i> )
12	(Z)- <b>89</b>	<b>67i</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	1	> 99	92 ( <i>S</i> )
13	(Z)- <b>89</b>	<b>67j</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	1	> 99	97 ( <i>R</i> )
14	(Z)- <b>89</b>	<b>67k</b>	<i>S,S,R</i>	Ph	2	62	60 ( <i>S</i> )
15	(Z)- <b>89</b>	<b>67l</b>	<i>S,S,S</i>	Ph	2	89	89 ( <i>R</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 19.4 min (**90**),  $t_{R2}$  = 20.8 min (**89**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan/iPrOH 99:1, 30 °C, 0.3 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 23.7 min ((*R*)-**90**),  $t_{R2}$  = 25.5 min ((*S*)-**90**).

Es konnten hier die gleichen Beobachtungen wie zuvor bei Substrat **87** gemacht werden. Die Hydrierungen mit den neuen Diazaphospholidin-Iridium-Komplexen **67a-l** lieferten Umsätze

zwischen 62-99% und Enantiomerenüberschüsse zwischen 33-97%. Die Iridium-Komplexe **67c** und **67j** waren bei der Hydrierung des (*E*)-Isomers (**E**)-**89** mit 93% *ee* und der Iridium-Komplex **67j** war bei der Hydrierung des (*Z*)-Isomers (**Z**)-**89** mit 97% *ee* besser als die bisher bekannten Komplexe. Für das (*E*)-Isomer (**E**)-**89** konnte mit dem Pyridinylphosphinit-Komplex **72b** bei vollständigem Umsatz ein Enantiomerenüberschuss von 89% erzielt werden (Abbildung 2.11).<sup>[3a,13]</sup> Mit dem Oxazolin-diazaphospholidin-Komplex **84b** konnte das Hydrierprodukt **90** bei vollständigem Umsatz mit 88% *ee* erhalten werden.<sup>[2b,16]</sup> Es konnte somit eine Steigerung der Enantiomerenüberschüsse mit den neu hergestellten Diazaphospholidin-Iridium-Komplexen gegenüber den bisher bekannten Katalysatoren erreicht werden.

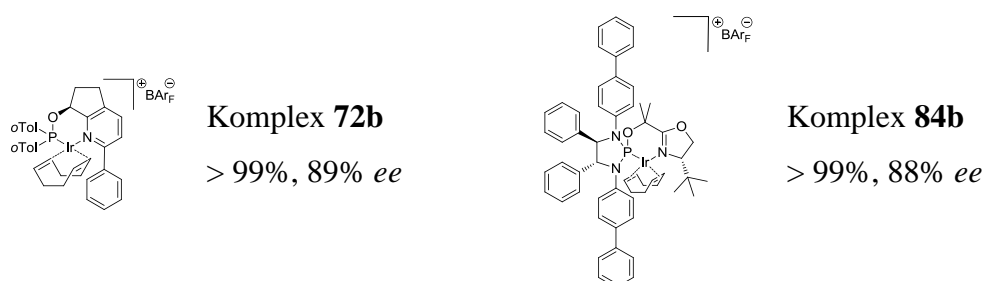
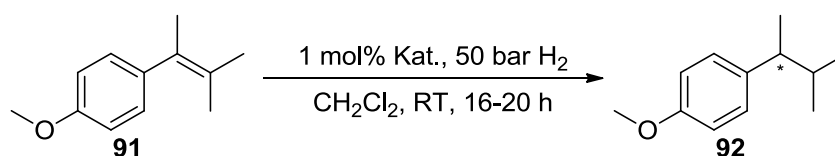


Abbildung 2.11: Hydrierergebnisse mit den Komplexen **72b** und **84b** für das Substrat (**E**)-**89**.

### 2.5.12 Hydrierung von 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methylbut-2-en (**91**)



Schema 2.18: Hydrierung von Substrat **91**.

Das tetrasubstituierte Substrat 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methylbut-2-en (**91**) wurde ebenfalls mit den neuen Diazaphospholidin-Iridium-Komplexen **67a-l** getestet. Die Ergebnisse waren allerdings unbefriedigend, alle Komplexe lieferten weniger als 1% Umsatz. Die neuen Komplexe scheinen für dieses schwierige Substrat ungeeignet zu sein, daher wurden hier keine weiteren Untersuchungen vorgenommen.



## 2.6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwölf neue Iridium-Komplexe hergestellt und erfolgreich an verschiedenen Substraten getestet. Alle Liganden (**66a-l**) konnten erfolgreich zu den Iridium-Komplexen (**67a-l**) umgesetzt und als  $\text{BAr}_\text{F}$ -Salze erhalten werden (Abbildung 2.12). Es wurden jeweils vier Stereoisomere der Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe mit (*R,R,R*)-, (*R,R,S*)-, (*S,S,S*)- und (*S,S,R*)-Konfiguration untersucht (vgl. Abbildung 2.3 und Abbildung 2.4).

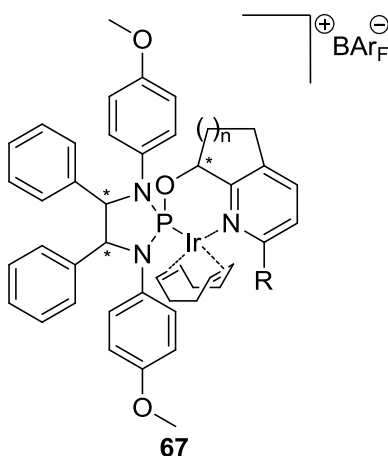


Abbildung 2.12: Die hergestellten Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67**.

Die Hydrierungen der unfunktionalisierten Substrate **68**, **18**, **70** mit den Diazaphospholidin-Iridium-Komplexen **67a-l** waren sehr erfolgreich (Abbildung 2.13). Die Umsätze waren jeweils vollständig und die Enantiomerenüberschüsse ergaben bis zu 99% *ee* (vgl. Tabellen 2.3-2.6).

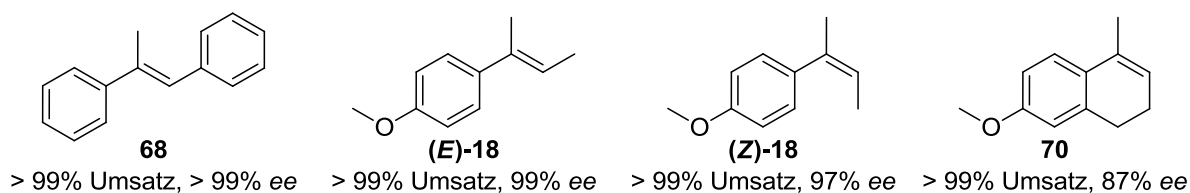
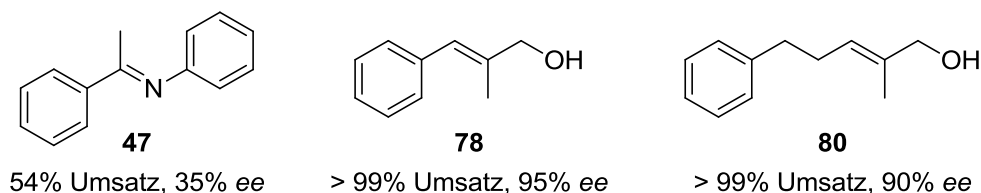


Abbildung 2.13: Die besten Ergebnisse für die Hydrierungen der unfunktionalisierten Olefine mit den Diazaphospholidin-Iridium-Komplexen.

Die Hydrierungen des Imins **47** ergaben lediglich Enantiomerenüberschüsse von 35%, daher scheinen die neuen Komplexe für dieses Substrat ungeeignet zu sein (Abbildung 2.14) (vgl. Tabelle 2.7).

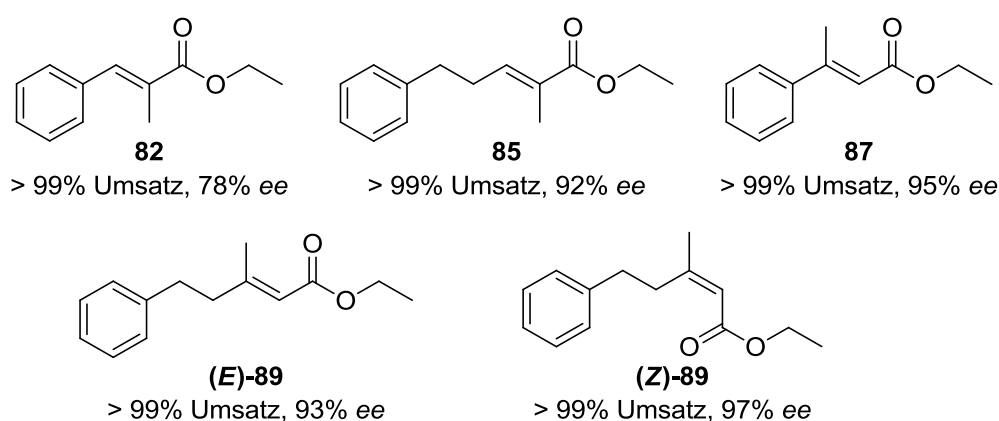
## Entwicklung neuer P,N-Liganden

Bei den Hydrierungen der Allylalkohole **78** und **80** wurden wiederum sehr gute Ergebnisse erzielt. Die neuen Iridium-Komplexe lieferten bei vollständigen Umsätzen für das Substrat **78** 95% *ee* und für das Substrat **80** 90% *ee* (Abbildung 2.14) (vgl. Tabelle 2.8 und 2.9).



**Abbildung 2.14:** Das beste Ergebnis für die Hydrierungen der Substrate **47**, **78** und **80** mit den Diazaphospholidin-Iridium-Komplexen.

Die Hydrierungen der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester, welche im Kapitel 3 ausführlicher besprochen werden, waren hier ebenfalls sehr erfolgreich. Für den  $\alpha$ -methylierten Carbonsäureester **82** wurden 78% *ee* und für Carbonsäureester **85** 92% *ee* erhalten (Abbildung 2.15) (vgl. Tabelle 2.10 und 2.11). Bei den einfacheren  $\beta$ -methylierten Carbonsäureestern **87** und **89** wurden sehr gute Enantiomerenüberschüsse erzielt. Die Hydrierungen für den Carbonsäureester **87** lieferten bei vollständigem Umsatz 95% *ee* (vgl. Tabelle 2.12). Für das Substrat **89** wurden für das *E*-Isomer (*E*)-**89** 93% *ee* und für das *Z*-Isomer (*Z*)-**89** 97% *ee* erhalten (Abbildung 2.15) (vgl. Tabelle 2.13).



**Abbildung 2.15:** Die besten Ergebnisse für die Hydrierungen der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester mit den Diazaphospholidin-Iridium-Komplexen **67a-l**.

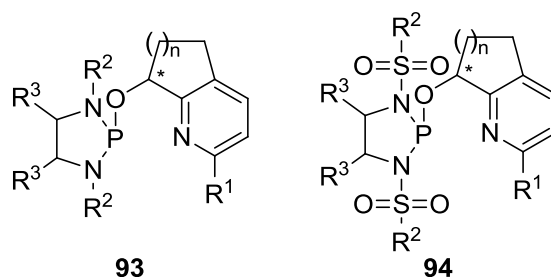
Es konnte in einigen Fällen ein matched/mismatched Effekt erkannt werden. Die neuen Iridium-Komplexe **67a-l** mit (*R,R,R*)-Konfiguration bzw. (*S,S,S*)-Konfiguration waren deutlich besser als diejenigen mit (*R,R,S*)- bzw. (*S,S,R*)-Konfiguration.

Außerdem wurde festgestellt, dass die Komplexe mit einem Fünfring im Rückgrat bessere Ergebnisse lieferten, als solche mit einem Sechsring im Rückgrat. Komplexe mit einem

Phenylsubstituenten am Rückgrat lieferten ebenfalls bessere Ergebnisse als solche mit einem Methylsubstituenten. Es wurde weiter beobachtet, dass die absolute Konfiguration des Produktes durch die Konfiguration am C7-Atom bezüglich der Cyclopentyl- und am C8-Atom bezüglich der Cyclohexyl-Einheit des Komplexes bestimmt wurde, während die Konfiguration der Diamin-Einheit nur geringe Auswirkungen auf die Enantioselektivität der Hydrierungen ausübte.

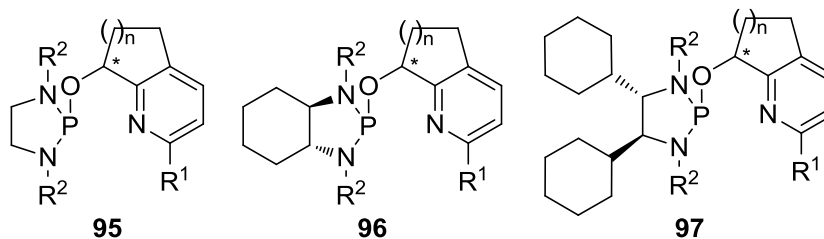
Die Hydrierungen der verschiedenen Substrate, besonders jene Substrate, welche noch nicht die besten Ergebnisse lieferten, könnten optimiert werden. Die Bedingungen für die Hydrierungen könnten verändert werden, d. h. verschiedene Temperaturen, verschiedene Wasserstoffdrücke und verschiedene Lösungsmittel getestet werden, um die Ergebnisse zu steigern.

Aufgrund der sehr guten Ergebnisse der neuen Iridium-Komplexe **67a-l** sind diese Ligandstrukturen untersuchenswert. Die Ligandenstruktur **93** könnte an verschiedenen Positionen ( $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ) verändert werden (*Abbildung 2.16*). Bei  $R^1$  am Pyridin-Ring wurde im Rahmen dieser Arbeit nur ein Methyl- oder Phenylsubstituent getestet, da könnten größere, sterisch anspruchsvollere Substituenten verwendet werden. Als  $R^2$  wurde bisher nur das Anisol verwendet, auch hier könnte durch verschiedene Substituenten variiert werden. Es könnten z. B. auch Sulfonyl-Gruppen verwendet werden, wie in der Struktur **94** gezeigt wird.



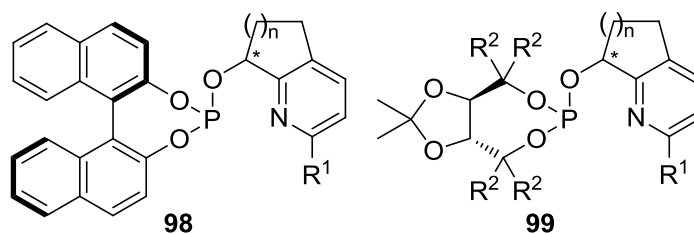
**Abbildung 2.16:** Variationsmöglichkeiten der Diazaphospholidin-P,N-Ligandenstruktur.

Weitere Variationsmöglichkeiten durch Veränderung des Restes  $R^3$  sind in *Abbildung 2.17* gezeigt.



*Abbildung 2.17: Variationsmöglichkeiten der Ligandenstruktur an R<sup>3</sup>.*

Außerdem könnte die Diamin-Einheit durch BINOL-Derivate (**98**) oder TADDOL-Derivate (**99**) ersetzt werden (*Abbildung 2.18*), dabei würden verschiedene Phosphite-Liganden entstehen und keine Diazaphospholidin-Liganden wie zuvor.



*Abbildung 2.18: BINOL- oder TADDOL-Derivate als Variationsmöglichkeiten für P,N-Liganden.*

## 2.7 Literatur

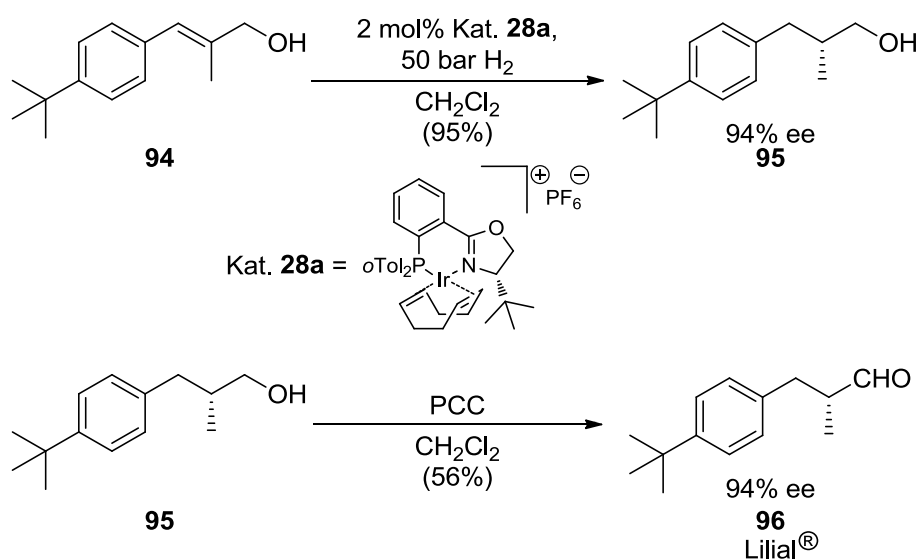
- [1] (a) K. Källström, I. Munslow, P. G. Andersson, *Chem.--Eur. J.* **2006**, *12*, 3194-3200. (b) X. Cui, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3272-3296.
- [2] (a) M. Schönleber, R. Hilgraf, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2033-2038. (b) A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 33-43.
- [3] (a) S. Kaiser, S. P. Smidt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5194-5197. (b) C. Mazet, S. Roseblade, V. Köhler, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1879-1882. (c) S. Bell, B. Wüstenberg, S. Kaiser, F. Menges, T. Netscher, A. Pfaltz, *Science* **2006**, *311*, 642-644. (d) S. Roseblade, A. Pfaltz, *Synthesis* **2007**, *23*, 3751-3753. (e) M. Maywald, A. Pfaltz, *Synthesis* **2009**, *21*, 3654-3660. (f) J. Epszajn, A. Bieniek, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1985**, 213-219.
- [4] (a) E. J. Corey, S. Pikul, *Org. Synth.* **1993**, *71*, 22-27. (b) D. Pini, A. Iuliano, C. Rosini, P. Salvadori, *Synthesis* **1990**, *11*, 1023-1024. (c) K. Saigo, N. Kubota, S. Takebayashi, M. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 931-932.
- [5] (a) S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7240-7241. (b) I. Cabanal-Duvillard, P. Mangeney, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3877-3880. (c) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1144-1157. (d) M. Kreis, C. J. Friedmann, S. Bräse, *Chem.--Eur. J.* **2005**, *11*, 7387-7394.
- [6] R. Hilgraf, A. Pfaltz, *Synlett* **1999**, *11*, 1814-1816.
- [7] (a) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2897-2899. (b) R. Hilgraf, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 61-77. (c) H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600-2604.
- [8] S. P. Smidt, F. Menges, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2023-2026.
- [9] (a) Y. N. C. Chan, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9400-9401. (b) Y. N. C. Chan, D. Meyer, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *12*, 869-871. (c) B. Pugin, H. Landert, H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 974-979. (d) P. Schnider, G. Koch, R. Prétôt, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Krüger, A. Pfaltz, *Chem.--Eur. J.* **1997**, *3*, 887-892. (e) A. Trifonova, J. S. Diesen, C. J. Chapman, P. G. Andersson, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3825-3827. (f) M. Solinas, A. Pfaltz, P. G. Cozzi, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16142-16147. (g) A. Baeza, A. Pfaltz, *Chem.--Eur. J.* **2010**, *16*, 4003-4009. (h) A. Fabrello, A. Bachelier, M. Urrutigoity, P. Kalck, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 273-287. (i) M. N. Cheemala, P. Knochel, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3089-3092. (j) G. Hou, F. Gosselin, W. Li, C. McWilliams, Y. Sun, M. Weisel, P. D. O'Shea, C. Chen, I. W. Davies, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9882-9883. (k) C. Li, C. Wang, B. Villa-Marcos, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14450-14451.
- [10] (a) C. Vogel, R. Aebi, *Herbicial N-(alkoxyalkyl)haloacetanilides*, DP 2328340, **1973**. (b) H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 17-31. (c) H.-U. Blaser, F. Spindler, *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III* (Eds.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**. (d) H.-U. Blaser, H.-P. Buser, K. Coers, R. Hanreich, H.-P. Jalett, E. Jelsch, B. Pugin, H.-D. Schneider, F. Spindler, A. Wegmann, *Chimia* **1999**, *53*, 275-280.
- [11] (a) R. H. Crabtree, M. W. Davis, *Organometallics* **1983**, *2*, 681-682. (b) R. H. Crabtree, M. W. Davis, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2655-2661. (c) J. W. Suggs, S. D. Cox, R. H. Crabtree, J. M. Quirk, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 303-306.

- [12] (a) J. M. Brown, S. A. Hall, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, 333-341. (b) J. M. Brown, R. G. Naik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 6, 348-350. (c) H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahara, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1596-1597.
- [13] S. Kaiser, *Dissertation*, Universität Basel, **2005**.
- [14] (a) C. Santini, R. G. Ball, G. D. Berger, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2261-2266. (b) S. Comesse, O. Piva, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 1061-1067.
- [15] (a) C. Hedberg, K. Källström, P. Brandt, L. K. Hansen, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2995-3001. (b) K. Källström, C. Hedberg, P. Brandt, A. Bayer, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14308-14309. (c) J. J. Verendel, P. G. Andersson, *Dalton Trans.* **2007**, 47, 5603-5610. (d) P. Cheruku, A. Paptchikhine, M. Ali, J.-M. Neudörfl, P. G. Andersson, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 366-373. (e) P. Kaukoranta, M. Engman, C. Hedberg, J. Bergquist, P. G. Andersson, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1168-1176.
- [16] M. Schönleber, *Dissertation*, Universität Basel, **2005**.

### 3. $\alpha,\beta$ -Ungesättigte Carbonsäureester

#### 3.1 Allgemeines

$\alpha,\beta$ -Ungesättigte Carbonsäuren, Carbonsäureester und Allylalkohole spielen in der Industrie eine wichtige Rolle.<sup>[1]</sup> Der Allylalkohol (*E*)-3-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-2-methylprop-2-en-1-ol (**94**) kann zum Beispiel mit Hilfe eines geeigneten Katalysators zum chiralen Alkohol **95** hydriert werden und anschließend durch Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) zum Aldehyd **96** oxidiert werden.<sup>[2]</sup> Dieser Aldehyd **96**, Lilial<sup>®</sup>, ist ein künstlicher Duftstoff (Schema 3.1). Chirale Duftstoffe sind auch in der Natur weit verbreitet.<sup>[3]</sup>

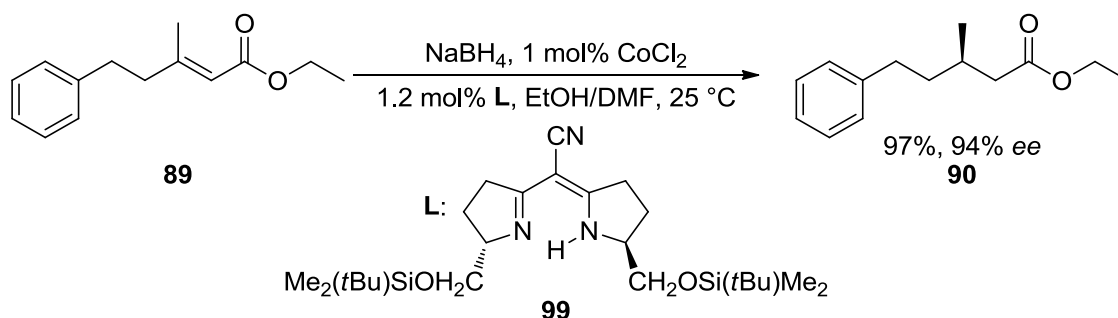


Schema 3.1: Synthese von Lilial<sup>®</sup> (96).

Neben den chiralen Alkoholen und Aldehyden gibt es chirale Carbonsäureester, die über den Weg der enantioselektiven Hydrierung hergestellt werden können.<sup>[2,3]</sup>

Rhodium- und Ruthenium-Komplexe zeigen exzellente Enantioselektivitäten in der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren.<sup>[4]</sup> Für die Umsetzungen der analogen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern zeigen diese allerdings meist schlechte Umsätze und Enantiomerenüberschüsse, wenige Ausnahmen wie beispielsweise die Itaconsäureester<sup>[5]</sup> ausgenommen.<sup>[6,7]</sup> Eine weitere Möglichkeit zur enantioselektiven Reduktion von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern besteht darin, dass man Cobalt-Semicorrin-Systeme **99** mit

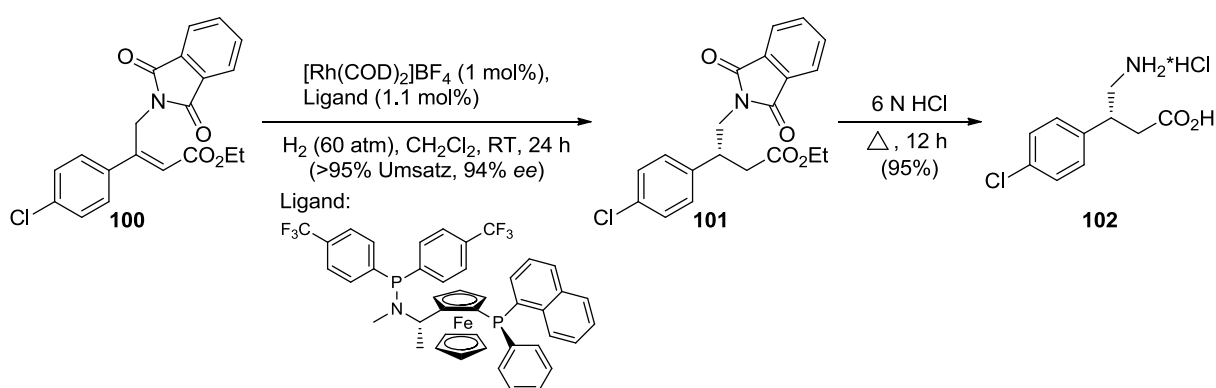
Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) verwendet. Dabei wurden Ausbeuten von 97% und Enantiomerenüberschüsse von bis zu 94% erreicht (Schema 3.2).<sup>[8a]</sup>



Schema 3.2: Reduktion von **89** mit Cobalt-Semicorrin-Komplex **99**.

Deuterierungsexperimente mit  $\text{NaBD}_4$  in  $\text{EtOH/DMF}$  oder  $\text{NaBH}_4$  in  $\text{EtOD/DMF}$  zeigten, dass das  $\beta$ -H-Atom im Produkt vom Borhydrid stammte, während das H-Atom in  $\alpha$ -Position vom Ethanol kommen musste.<sup>[8b]</sup> Es zeigte sich weiter, dass die Bildung der  $\alpha$ -(C-H)-Bindung nicht stereoselektiv ist. Dementsprechend führte die Reduktion von analogen Substraten mit  $\alpha$ -Alkylsubstituenten an Stelle von  $\beta$ -Alkylsubstituenten meist zu racemischen Produkten.<sup>[9,10]</sup>

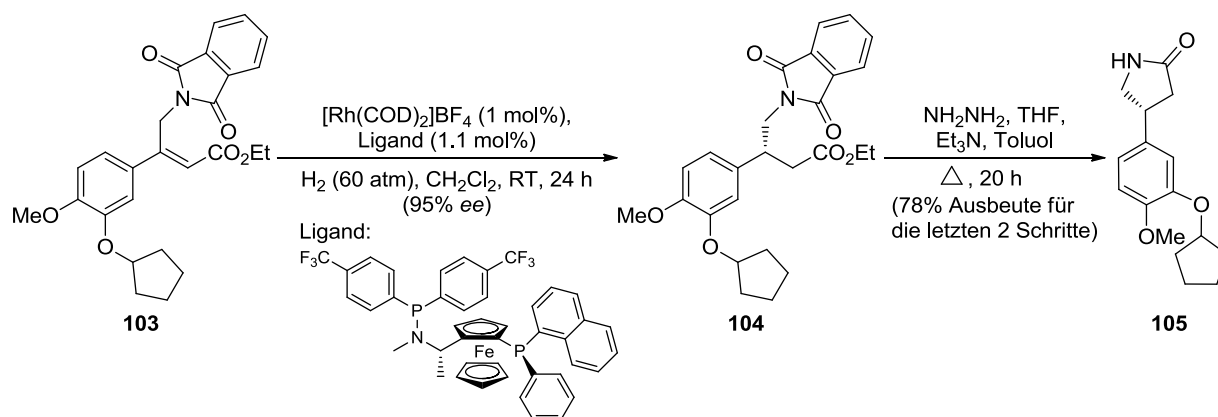
In der Literatur findet man verschiedene Beispiele, in denen  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester hydriert werden. Hierzu wurden meistens Rhodium- oder Ruthenium-Komplexe eingesetzt.<sup>[1c,11]</sup> Ein Beispiel ist die Synthese von (*R*)-Baclofen (**102**) (Schema 3.3).<sup>[12]</sup> Baclofen ist ein lipophiles Analogon von  $\gamma$ -Aminobuttersäure und wird als ein Antispasmatikum, d. h. als Muskelrelaxans eingesetzt. Pharmakologische Studien haben gezeigt, dass nur das (*R*)-Enantiomer biologische Aktivität besitzt. Die Hydrierung von Substrat **100** wurde mit  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$  und einem chiralen BoPhoz ähnlichen Phosphin-aminophosphin Liganden durchgeführt (Schema 3.3). Der BoPhoz-Ligand ist ein gemischtes Phosphin-Aminophosphin-Derivat mit einem Ferrocen als Rückgrat.



Schema 3.3: Synthese von (*R*)-Baclofen **102**.

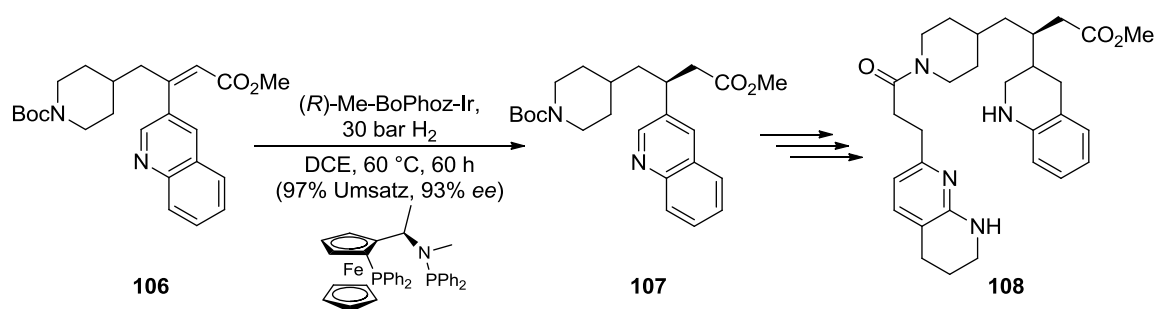


Ein weiteres Beispiel ist (*R*)-Rolipram **105**, welches als ein selektiver Inhibitor von Phosphodiesterase 4 (PDE-IV) bekannt ist.<sup>[12]</sup> (*R*)-Rolipram werden antidepressive und antipsychotische, entzündungshemmende und positive Wirkungen auf die Gedächtnisfunktion zugeschrieben. Der enantioselektive Schritt erfolgt hierbei in der asymmetrischen Hydrierung eines  $\gamma$ -Phthalimido-substituierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureesters **103** (Schema 3.4).



Schema 3.4: Synthese von (*R*)-Rolipram **105**.

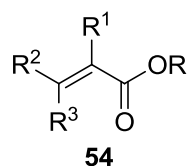
Bei der Synthese eines nichtpeptidischen  $\alpha_v\beta_3$  Integrinantagonisten **108** ist eine erfolgreiche Hydrierung eines Zwischenproduktes mit einem Iridium-Komplex entwickelt worden.<sup>[13]</sup> Diese Klasse von Verbindungen ist für die Prävention und Behandlung von Osteoporose geeignet.<sup>[14]</sup> Die Hydrierung wurde mit  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und dem (*R*)-Me-BoPhoz<sup>[15]</sup> als Liganden in Dichlorethan (DCE) durchgeführt. Unter den optimierten Bedingungen wurde ein Umsatz von 96% und ein Enantiomerenüberschuss von 93% erreicht (Schema 3.5). Der Me-BoPhoz-Ligand ist ebenfalls ein gemischtes Phosphin-Aminophosphin-Derivat mit einem Ferrocen als Rückgrat. Nach der Hydrierung erfolgten noch wenige Schritte, um zum gewünschten Produkt **108** zu gelangen.



Schema 3.5: Synthese von  $\alpha_v\beta_3$  Integrin Antagonist **108**.

In den letzten Jahren haben verschiedene Gruppen den Gebrauch von P,N-Liganden in der Iridium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern beschrieben. Es gibt viele Beispiele von  $\beta$ -disubstituierten ungesättigten Carbonsäureestern, welche in einzelnen Fällen auch gute Umsätze und Enantioselektivitäten ergaben. Die Hydrierung der anspruchsvolleren  $\alpha$ -disubstituierten Substrate, wurden bisher in der Literatur allerdings nur selten beschrieben.<sup>[10]</sup>

Wie gezeigt wurde, stellen die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester an sich eine wichtige Substratklasse dar. Auch für Carbonsäuren, die direkt nur schlecht hydriert werden können, können darüber hinaus durch die Veresterung und anschließende Hydrierung eventuell bessere und effizientere Umsetzungen gefunden werden. Auch die anschließende Umwandlung der chiralen Carbonsäureester zu den entsprechenden Carbonsäuren, Aldehyden oder Alkoholen ist ein interessanter Aspekt für diese Substrate. Die Variation der  $\alpha$ -Substituenten ( $R^1$ ),  $\beta$ -Substituenten ( $R^2$ ,  $R^3$ ) sowie der Alkohol-Komponenten (R) führt zu einer großen Vielfalt an Substraten (*Abbildung 3.1*).



*Abbildung 3.1: Strukturvielfalt der Carbonsäureester.*

In diesem Kapitel wird die Herstellung verschiedener ungesättigter Carbonsäureester und deren Hydrierung beschrieben, sowie die Reduktion abgeleiteter Substrate.

### 3.2. Aufgabenstellung

In unserer Arbeitsgruppe wurden in der Vergangenheit verschiedene Iridium-Komplexe entwickelt. Sie zeigten bei der Hydrierung von verschiedenen Olefinen gute bis sehr gute Ergebnisse. Bei der Umsetzung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern zeigten sie häufig allerdings nur unbefriedigende Ergebnisse. Daher wurde hierzu ein neues Ligandensystem entwickelt (siehe Kapitel 2).

Die asymmetrische Hydrierung einiger  $\beta$ -methylierter, ungesättigter Carbonsäureester **110** wurde bereits untersucht, wobei Enantioselektivitäten von bis zu 99% erhalten wurden.<sup>[2,16]</sup> Wie zuvor erwähnt, stellen die  $\alpha$ -methylierten, ungesättigten Carbonsäureester **109** anspruchsvollere Substrate dar und wurden bisher wenig untersucht.<sup>[10]</sup>

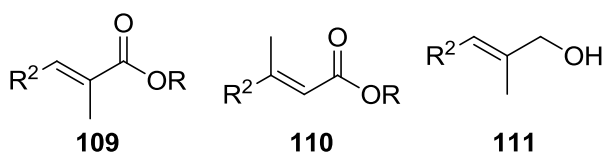


Abbildung 3.2:  $\alpha,\beta$ -Ungesättigte Carbonsäureester und Allylalkohole.

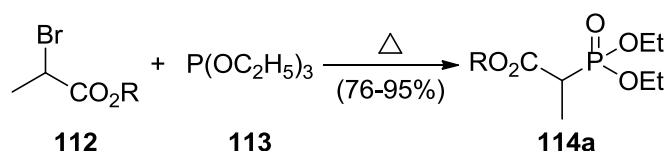
Im Rahmen dieser Arbeit sollten deswegen  $\alpha$ -methylierte, ungesättigte Carbonsäureester **109** isomerenrein synthetisiert und anschließend in der asymmetrischen Hydrierung mit verschiedenen Iridium-Komplexen untersucht werden. Auch die Estergruppen R sollten variiert und deren Einfluss bei den Hydrierungen festgestellt werden.

Außerdem sollten die  $\beta$ -methylierten, ungesättigten Carbonsäureester **110** als Vergleichssubstanzen ebenfalls hergestellt und umgesetzt werden (Abbildung 3.2).

Zudem wurden analoge Allylalkohole **111** zum Vergleich synthetisiert und in der enantioselektiven Hydrierung getestet.

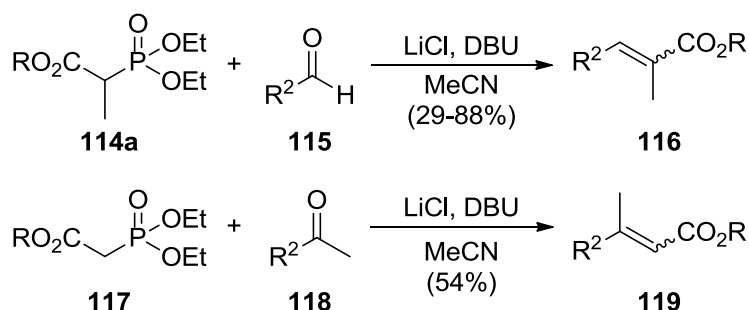
### 3.3 Synthese von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern

Die geplante Syntheseroute zur Herstellung der ungesättigten Carbonsäureester führte über eine Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion. Dafür mussten zuerst die Ausgangsmaterialien, verschiedene Phosphonsäureester, hergestellt werden. Die Herstellung der Phosphonsäureester gelang durch eine Arbuzov-Reaktion.<sup>[17]</sup> Hierzu wurden verschiedene Alkylhalogenide **112**, vor allem aber das Ethyl-2-brompropionat (R=Et), mit Triethylphosphit (**113**) umgesetzt (Schema 3.6). Die Ausbeuten lagen dabei zwischen 76-95%. Nach Aufarbeitung und Reinigung wurden die erhaltenen Phosphonsäureester **114a** in der jeweiligen Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion<sup>[18]</sup> eingesetzt.



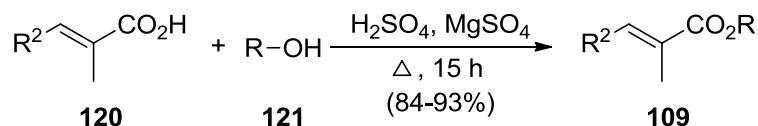
Schema 3.6: Herstellung der Phosphonsäureester **114a** durch eine Arbuzov-Reaktion.

Die meisten  $\alpha$ -methylierten bzw.  $\beta$ -methylierten, ungesättigten Carbonsäureester **109** bzw. **110** wurden über die entsprechende Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion dargestellt (Schema 3.7).<sup>[18]</sup> Die zuvor synthetisierten Phosphonsäureester **114a** wurden mit dem jeweiligen Aldehyd **115** umgesetzt, um zum  $\alpha$ -methylierten, ungesättigten Carbonsäureester **116** zu gelangen. Um  $\beta$ -methylierte, ungesättigte Carbonsäureester **119** zu erhalten, wurden unsubstituierte Phosphonsäureester **117** mit den entsprechenden Ketonen **118** umgesetzt. Die *E/Z*-Verhältnisse betrugen je nach Reaktion 1.7 : 1 bis zu > 50 : 1.



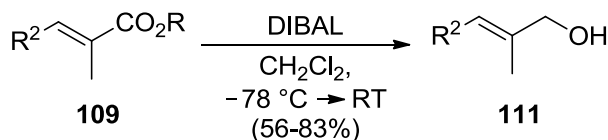
Schema 3.7: Herstellung ungesättigter Carbonsäureester über Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen.

Sofern allerdings die dem Carbonsäureester **109** entsprechende  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäure **120** kommerziell erhältlich war, wurden die Carbonsäureester **109** über eine Veresterung hergestellt (Schema 3.8).<sup>[19]</sup>



Schema 3.8: Ungesättigte Carbonsäureester durch Veresterung.

Die entsprechenden Allylalkohole **111** wurden ausgehend von den ungesättigten Carbonsäureestern **109** durch Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) erhalten.<sup>[20]</sup>



Schema 3.9: Herstellung der Allylalkohole **111**.

Die so erhaltenen Substrate wurden in der asymmetrischen Hydrierung unter Verwendung verschiedener Iridium-Komplexe eingesetzt. Es wurden neben den neu hergestellten Diazaphospholidin-Komplexen die bereits bekannten PHOX-, SimplePHOX-, Phosphinit-, Pyridinylphosphinit-, Phosphinitimidazolin- und Phosphinoimidazolin-Komplexe getestet. Zuerst wurden hierzu an einem Substrat die Komplexe getestet, bevor dann für die erfolgreichsten Komplexe die weiteren Substrate umgesetzt wurden.

### 3.3.1 Verwendete Substrate

Es wurden die  $\alpha$ -methylierten ungesättigten Carbonsäureester **55**, **82**, **85**, **122-131** hergestellt. Hierbei handelt es sich um Verbindungen mit Methyl-, Ethyl- und *iso*-Propylestern, sowie verschiedenen Aryl- und Alkyl-Seitenketten. Das Substrat **55** wird später im Kapitel 5 ausführlicher behandelt. Die Ausbeuten bei der Herstellung gemäß Schema 3.7 und Schema 3.8 sind in Abbildung 3.3 und Abbildung 3.4 in Klammern angegeben.

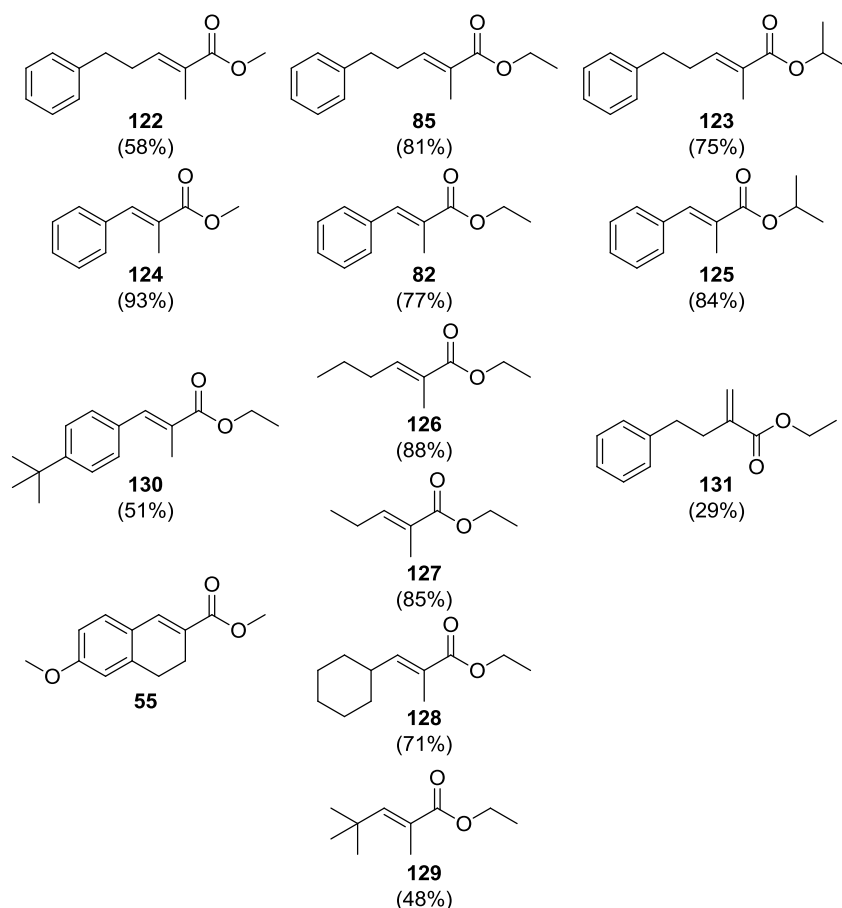


Abbildung 3.3: Verwendete  $\alpha$ -methylierte ungesättigte Carbonsäureester 55, 82, 85, 122-131.

Weiterhin wurden drei  $\beta$ -methylierte ungesättigte Carbonsäureester **87**, (*E*)-**89** und (*Z*)-**89** verwendet. Der Carbonsäureester **87** war kommerziell erhältlich. Die Ausbeuten bei der Herstellung gemäß *Schema 3.7* sind in Klammern angegeben.

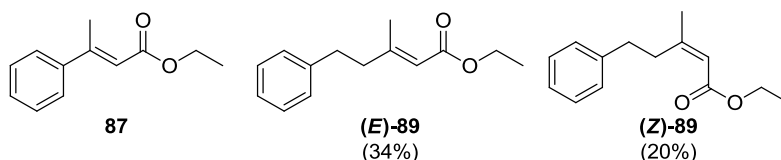


Abbildung 3.4: Verwendete  $\beta$ -methylierte ungesättigte Carbonsäureester **87** und **89**.

Zuletzt wurden noch die Allylalkohole (*E*)-**80** und (*Z*)-**80** als neue Substrate hergestellt und zusammen mit den Allylalkoholen **78** und **132** in der enantioselektiven Hydrierung umgesetzt. Derivat **78** ist kommerziell erhältlich und Derivat **132** wurde von Dr. Rui Andrade Fraga freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Die Ausbeuten bei der Herstellung gemäß *Schema 3.9* sind in Klammern angegeben.

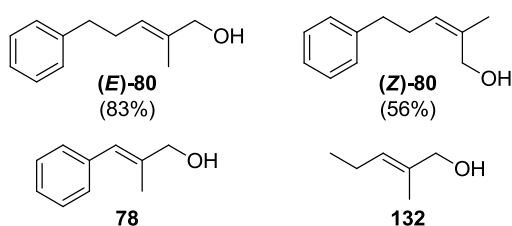


Abbildung 3.5: Verwendete Allylalkohole **78**, **80** und **132**.

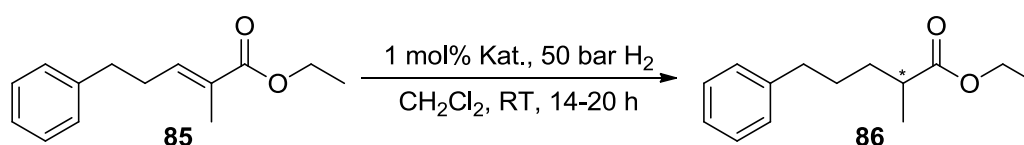
### 3.4 Enantioselektive Hydrierung von $\alpha$ -methylierten Carbonsäureestern

Bei der asymmetrischen katalytischen Hydrierung wurde zunächst (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**85**) als „Modellsubstrat“ getestet.

Für die Hydrierung dieses neuen Substrates wurde eine Vielzahl von Iridium-Komplexen verwendet. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden anschließend die besten Katalysatoren ausgewählt und weitere Substrate untersucht.

Die Bedingungen für die enantioselektive Hydrierung war bei allen hier verwendeten Substraten gleich, es wurde 0.1 mmol Substrat und 1 mol% Katalysator verwendet in 0.5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 50 bar H<sub>2</sub>-Druck und bei Raumtemperatur (RT) für ca. 14-20 h.

#### 3.4.1 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**85**)



Schema 3.10: Hydrierung von Substrat **85**.

Tabelle 3.1: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**85**).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>72b</b>	> 99	75 (–)
2		<b>72c</b>	97	49 (–)
3		<b>72d</b>	88	30 (–)
4		<b>72e</b>	89	13 (–)
5		<b>72f</b>	23	37 (–)
6		<b>72g</b>	94	10 (–)

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
7		<b>72h</b>	> 99	18 (–)
8		<b>72i</b>	> 99	27 (–)
9		<b>72j</b>	> 99	35 (+)
10		<b>73a</b>	> 99	20 (–)
11		<b>133a</b>	> 99	5 (–)
12		<b>133b</b>	> 99	23 (+)
13		<b>134a</b>	> 99	58 (+)
14		<b>28a</b>	> 99	38 (+)
15		<b>67a</b>	> 99	<i>rac.</i>
16		<b>67b</b>	92	7 (–)
17		<b>67c</b>	> 99	91 (–)
18		<b>67d</b>	86	68 (+)



Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
19		<b>67e</b>	99	89 (-)
20		<b>67f</b>	67	33 (+)
21		<b>67g</b>	> 99	12 (-)
22		<b>67h</b>	> 99	14 (-)
23		<b>67i</b>	> 99	80 (-)
24		<b>67j</b>	> 99	92 (+)
25		<b>67k</b>	60	71 (-)
26		<b>67l</b>	> 99	92 (+)

a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 5 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 19.2 min (**86**),  $t_{R2}$  = 20.8 min (**85**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan/*i*PrOH 97:3, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 16.0 min ((+)-**86**),  $t_{R2}$  = 22.9 min ((-)-**86**).

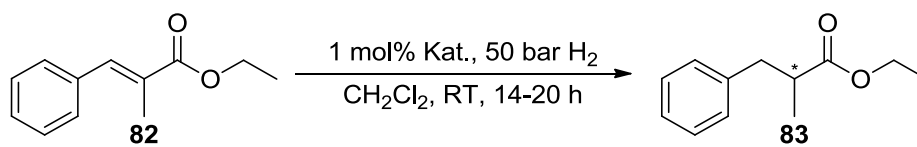
Die besten Ergebnisse lieferten die neu hergestellten (*R,R,R*)-Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67c** mit 91% *ee* und **67e** mit 89% *ee* bzw. die (*S,S,S*)-Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67j** und **67l** mit jeweils 92% *ee*. Im Vergleich dazu ergab der beste Pyridinylphosphinit-Komplex **72b** lediglich 75% *ee* (Eintrag 1).

Es konnte bei diesem Substrat für die neuen Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe (**67a-l**) ein klarer matched/mismatched Effekt erkannt werden. Die neuen Komplexe mit (*R,R,R*)-Konfiguration (**67c**, **67e**) bzw. (*S,S,S*)-Konfiguration (**67j**, **67l**) lieferten deutlich bessere Resultate als diejenigen mit (*R,R,S*)-Konfiguration (**67d**, **67f**) bzw. (*S,S,R*)-Konfiguration (**67i**, **67k**).

Außerdem konnte gezeigt werden, dass Komplexe mit einem Fünfring im Rückgrat (**67c**, **67j**) vergleichbar sind mit analogen Derivaten mit einem Sechsring (**67e**, **67l**). Dieser Trend konnte ebenfalls bei den Pyridinylphosphinit-Komplexen (**72b-72j**) festgestellt werden. Hier sind die Komplexe **72b** und **72c** besser als die Komplexe **72e** und **72g**.

Weiterhin wurde beobachtet, dass die Komplexe mit einem Phenylsubstituenten im Rückgrat (**67c-f**, **67i-l**) bessere Ergebnisse lieferten als die mit einem Methylsubstituenten im Rückgrat (**67a-b**, **67g-h**).

Die absolute Konfiguration des Produktes wurde durch die Stereochemie am C7-Atom der Cyclopentyl- bzw. C8-Atom der Cyclohexyl-Einheit im Rückgrat des Diazaphospholidin-Iridium-Komplexes bestimmt (vergleiche *Tabelle 1*, Einträge 17, 18 und 23, 24).

3.4.2 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureethylester (82)

Schema 3.11: Hydrierung von Substrat 82.

Tabelle 3.2: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureethylester (82).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>134a</b>	97	13 ( <i>S</i> )
2		<b>67a</b>	> 99	<i>rac.</i>
3		<b>67b</b>	> 99	25 ( <i>R</i> )
4		<b>67c</b>	> 99	77 ( <i>R</i> )
5		<b>67d</b>	92	60 ( <i>S</i> )
6		<b>67e</b>	20	70 ( <i>R</i> )
7		<b>67f</b>	14	47 ( <i>S</i> )
8		<b>67g</b>	90	35 ( <i>S</i> )

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>c)</sup>
9		<b>67h</b>	> 99	7 ( <i>S</i> )
10		<b>67i</b>	65	61 ( <i>R</i> )
11		<b>67j</b>	> 99	78 ( <i>S</i> )
12		<b>67k</b>	9	46 ( <i>R</i> )
13		<b>67l</b>	14	42 ( <i>S</i> )

a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 14.6 min (**83**),  $t_{R2}$  = 16.1 min (**82**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 19.9 min ((*R*)-**83**),  $t_{R2}$  = 22.1 min ((*S*)-**83**).

Bei den Hydrierungen von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureethylester (**82**) konnten die gleichen Trends beobachtet werden, die schon bei Substrat **85** gemacht wurden.

Im Vergleich zu den Pyridinylphosphinit-Komplexen,<sup>[21]</sup> bei denen der Komplex **72a** mit vollständigem Umsatz und 69% *ee* das beste Resultat ergab, konnte mit dem Diazaphospholidin-Komplex **67j** eine Verbesserung des Enantiomerenüberschusses auf 78% erreicht werden. Allerdings lieferte der Oxazolin-diazaphospholidin-Komplex **84a** für dieses Substrat bereits 95% Umsatz und 88% *ee* (Abbildung 3.6).<sup>[22]</sup>

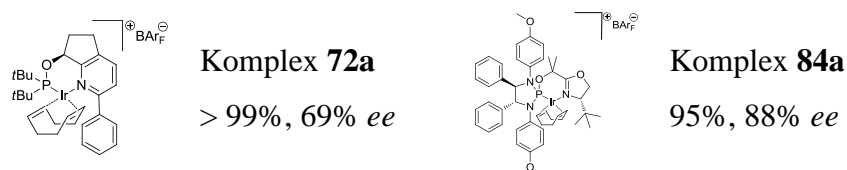
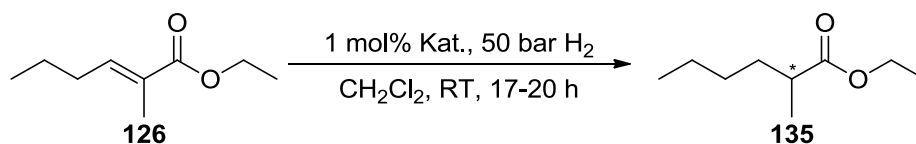


Abbildung 3.6: Hydrierergebnisse für Komplex **72a** und **84a** von Substrat **82**.

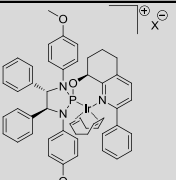
3.4.3 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-2-hexensäureethylester (**126**)

Beim Substrat **126** handelte es sich um eine ähnliche Verbindung wie beim „Modellsubstrat“ **85**, welches zu Beginn verwendet wurde. Es besitzt allerdings keinen Phenylsubstituenten in der Seitenkette sondern einen rein aliphatischen Rest.

Schema 3.12: Hydrierung von Substrat **126**.Tabelle 3.3: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-2-hexensäureethylester (**126**).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>72b</b>	> 99	80 (–)
2		<b>72c</b>	> 99	50 (–)
3		<b>72f</b>	33	2 (–)
4		<b>72g</b>	> 99	45 (+)
5		<b>133b</b>	> 99	32 (+)
6		<b>134a</b>	> 99	63 (+)
7		<b>28a</b>	> 99	43 (+)
8		<b>67a</b>	> 99	37 (+)
9		<b>67b</b>	> 99	8 (–)

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
10		<b>67c</b>	> 99	88 (–)
11		<b>67d</b>	> 99	84 (+)
12		<b>67e</b>	> 99	88 (–)
13		<b>67f</b>	94	62 (+)
14		<b>67g</b>	> 99	9 (+)
15		<b>67h</b>	> 99	34 (–)
16		<b>67i</b>	> 99	81 (–)
17		<b>67j</b>	> 99	88 (+)
18		<b>67k</b>	96	66 (–)

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
19		<b>67l</b>	> 99	84 (+)

a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 70 °C, 2 °C/min, 110 °C, 15 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 13.8 min (**135**),  $t_{R2}$  = 19.4 min (**126**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler GC:  $\gamma$ -CD Trifluoracetylsilyl (30 m x 0.25 mm x 0.12  $\mu$ m), 30 °C, 70 min, 10 °C/min, 160 °C, 2 min, 60 kPa H<sub>2</sub>,  $t_{R1}$  = 69.2 min ((-)-**135**),  $t_{R2}$  = 69.7 min ((+)-**135**).

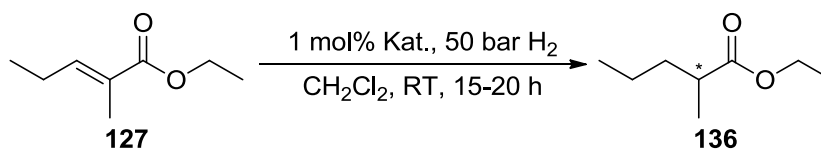
Beim Substrat **126**, welches keinen aromatischen Rest trägt, konnten die gleichen Tendenzen beobachtet werden, welche schon für die Substrate **82** und **85** festgestellt wurden.

Die neu hergestellten Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67c**, **67e**, **67j** und **67l** lieferten gute Enantiomerenüberschüsse, bei vollständigem Umsatz wurden bis zu 88% *ee* erhalten. Im Vergleich dazu stellte **72b** den besten Pyridinylphosphinit-Komplex dar, welcher bei vollständigem Umsatz 80% *ee* lieferte (*Eintrag 1*).

Im Vergleich zu Substrat **85**, welches einen Phenylrest in der Seitenkette besitzt, konnten keine besseren Ergebnisse gefunden werden. Allerdings lagen die Enantiomerenüberschüsse im gleichen Bereich, für Substrat **85** wurden im besten Fall 92% *ee* und für Substrat **126** 88% *ee* erreicht.

3.4.4 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-2-pentensäureethylester (**127**)

Im Folgenden wurde das, im Vergleich zu Substrat **126**, um eine Methyleninheit kürzere Substrat **127** hydriert.



*Schema 3.13: Hydrierung von Substrat 127.*

**Tabelle 3.4:** Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-2-pentensäureethylester (**127**).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>72b</b>	> 99	80 (–)
2		<b>72c</b>	> 99	42 (–)
3		<b>72f</b>	30	3 (–)
4		<b>72g</b>	99	45 (+)
5		<b>133b</b>	> 99	45 (+)
6		<b>28a</b>	> 99	42 (+)
7		<b>67a</b>	> 99	42 (+)
8		<b>67b</b>	> 99	8 (–)
9		<b>67c</b>	> 99	84 (–)



Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
10		<b>67d</b>	> 99	76 (+)
11		<b>67e</b>	> 99	87 (-)
12		<b>67f</b>	80	55 (+)
13		<b>67g</b>	> 99	10 (-)
14		<b>67h</b>	> 99	40 (+)
15		<b>67i</b>	> 99	70 (-)
16		<b>67j</b>	> 99	86 (+)
17		<b>67k</b>	42	50 (-)
18		<b>67l</b>	> 99	85 (+)

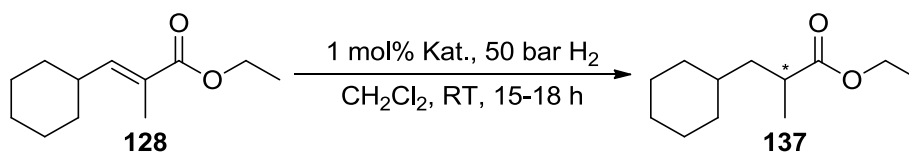
a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 70 °C, 2 °C/min, 110 °C, 15 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 9.6 min (**136**),  $t_{R2}$  = 14.2 min (**127**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler GC:  $\gamma$ -CD Trifluoracetylsilyl (30 m x 0.25 mm x 0.12  $\mu$ m), 30 °C, 50 min, 10 °C/min, 180 °C, 2 min, 60 kPa H<sub>2</sub>,  $t_{R1}$  = 41.0 min ((-)-**136**),  $t_{R2}$  = 43.6 min ((+)-**136**).

Wie der Vergleich mit Substrat **126** zeigt, hat die Variation der Alkylkettenlänge wenig Einfluss auf die Ergebnisse der Hydrierexperimente.

Bei Substrat **127** wurden dieselben Trends beobachtet wie bei den Substraten **82**, **85** und **126**. Die neu hergestellten Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67c**, **67e**, **67j** und **67l** lieferten hier ebenfalls gute Enantiomerenüberschüsse, bei vollständigem Umsatz wurden bis zu 87% *ee* erhalten. Im Vergleich dazu war **72b** der beste Pyridinylphosphinit-Komplex, der bei vollständigem Umsatz 80% *ee* lieferte.

3.4.5 Hydrierung von (*E*)-3-Cyclohexyl-2-methyl-2-propensäureethylester (**128**)Schema 3.14: Hydrierung von Substrat **128**.Tabelle 3.5: Hydrierergebnisse für (*E*)-3-Cyclohexyl-2-methyl-2-propensäureethylester (**128**).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>72b</b>	> 99	5 (–)
2		<b>72c</b>	> 99	44 (–)
3		<b>72f</b>	28	9 (–)
4		<b>72g</b>	92	19 (–)
5		<b>133b</b>	> 99	38 (–)
6		<b>134a</b>	> 99	59 (+)
7		<b>28a</b>	> 99	40 (+)
8		<b>67a</b>	95	56 (+)
9		<b>67b</b>	39	6 (–)
10		<b>67c</b>	> 99	12 (–)
11		<b>67d</b>	> 99	25 (+)

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
12		<b>67e</b>	70	50 (-)
13		<b>67f</b>	39	14 (+)
14		<b>67g</b>	> 99	19 (+)
15		<b>67h</b>	> 99	54 (-)
16		<b>67i</b>	> 99	16 (-)
17		<b>67j</b>	> 99	32 (+)
18 <sup>d</sup>		<b>67k</b>	42	9 (+)
19 <sup>d</sup>		<b>67l</b>	80	68 (+)

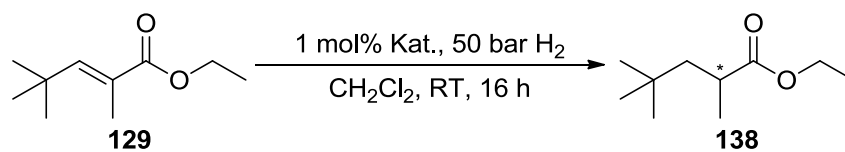
a) Als Gegenion wurde X = BAR<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 70 °C, 2 °C/min, 110 °C, 15 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 30.7 min (**137**),  $t_{R2}$  = 33.5 min (**128**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler GC:  $\beta$ -CD Diethyl-*tert*-butylsilyl (25 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 70 °C, 30 min, 2 °C/min, 110 °C, 10 °C/min, 180 °C, 2 min, 60 kPa H<sub>2</sub>,  $t_{R1}$  = 49.6 min ((-)-**137**),  $t_{R2}$  = 50.5 min ((+)-**137**).

d) Verwendung vom (Z)-Isomer des Substrates **128**.

Der cyclohexylsubstituierte ungesättigte Carbonsäureester **128** erwies sich als schwieriges Substrat. Der Grund für die moderaten Ergebnisse bezüglich der Enantiomerenüberschüsse war vermutlich der sterische Anspruch des Cyclohexylrings, der zu einer überladenen Koordinationssphäre führte. Das beste Ergebnis für das (*E*)-Isomer lieferten die neu hergestellten Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67a** und **67h**, die bei 95% bzw. 99% Umsatz Enantiomerenüberschüsse von bis zu 56% ergaben. Im Vergleich dazu lieferte der Pyridinylphosphinit-Komplex **72c** bei vollständigem Umsatz ein Enantiomerenüberschuss von nur 44%. Für das (*Z*)-Isomer wurde mit **67i** ein Umsatz von 80% und ein Enantiomerenüberschuss von 68% erzielt.

3.4.6 Hydrierung von (*E*)-2,4,4-Trimethyl-2-pentensäureethylester (**129**)Schema 3.15: Hydrierung von Substrat **129**.Tabelle 3.6: Hydrierergebnisse für (*E*)-2,4,4-Trimethyl-2-pentensäureethylester (**129**).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>67a</b>	96	57 (+)
2		<b>67b</b>	96	54 (-)
3		<b>67c</b>	20	<i>rac.</i>
4		<b>67d</b>	9	28 (-)
5		<b>67e</b>	22	7 (+)
6		<b>67f</b>	30	15 (-)

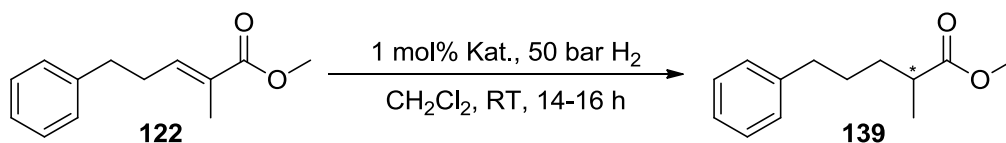
a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 60 °C, 2 °C/min, 120 °C, 15 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 17.0 min (**138**),  $t_{R2}$  = 23.7 min (**129**).c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler GC:  $\beta$ -CD Diethyl-*tert*-butylsilyl (25 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 60 °C, 25 min, 15 °C/min, 180 °C, 2 min, 60 kPa H<sub>2</sub>,  $t_{R1}$  = 17.4 min ((-)-**138**),  $t_{R2}$  = 19.7 min ((+)-**138**).

Für das *tert*-butylsubstituierte Substrat **129** konnten die gleichen Trends wie für das cyclohexylsubstituierte Substrat **128** beobachtet werden. Die Umsätze gingen im Vergleich zu

den Substraten **82** und **85** zurück, aber Komplex **67a** zeigte erneut die beste Aktivität und Selektivität und ergab ähnliche Resultate wie mit dem Substrat **128**. Das beste Ergebnis von 57% *ee* konnte mit dem neu hergestellten Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **67a** erreicht werden. Einen Vergleich mit anderen Ligandenklassen gibt es für dieses Substrat nicht. Es scheint, dass der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe in unmittelbarer Nähe zur Doppelbindung einen entscheidenden negativen Einfluss auf die Selektivität hat.

3.4.7 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäuremethylester (**122**)

Weiterhin wurde der zum „Modellsubstrat“ **85** analoge Methylester **122** getestet.



*Schema 3.16: Hydrierung von Substrat 122.*

**Tabelle 3.7:** Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäuremethylester (**122**).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>134a</b>	> 99	65 (+)
2		<b>67a</b>	> 99	6 (+)
3		<b>67b</b>	> 99	<i>rac.</i>
4		<b>67c</b>	> 99	91 (–)
5		<b>67d</b>	> 99	79 (+)
6		<b>67e</b>	> 99	88 (–)
7		<b>67f</b>	96	66 (+)
8		<b>67g</b>	> 99	5 (–)



Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>c)</sup>
9		<b>67h</b>	> 99	9 (–)
10		<b>67i</b>	> 99	81 (–)
11		<b>67j</b>	> 99	90 (+)
12		<b>67k</b>	95	71 (–)
13		<b>67l</b>	> 99	87 (+)

a) Als Gegenion wurde X = BAR<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 10 min, 60 kPa He, *t*<sub>R1</sub> = 18.0 min (**139**), *t*<sub>R2</sub> = 19.7 min (**122**).

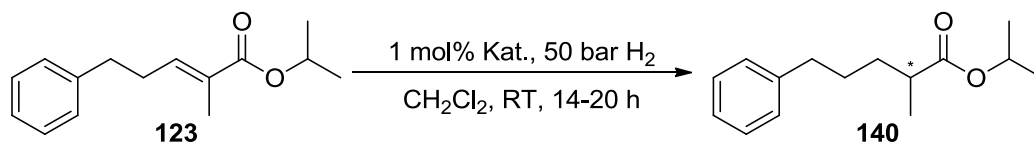
c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan/*i*PrOH 97:3, 20 °C, 0.5 ml/min, 210 nm, *t*<sub>R1</sub> = 15.6 min ((+)-**139**), *t*<sub>R2</sub> = 17.0 min ((–)-**139**).

Für (*E*)-2-Methyl-5-phenylpentensäuremethylester (**122**) wurden bei vollständigen Umsätzen moderate bis gute Ergebnisse erreicht. Die Komplexe **67c** und **67j** lieferten die besten Ergebnisse, nämlich 91% *ee* für den (*R,R,R*)-Komplex **67c** sowie 90% *ee* für den (*S,S,S*)-Komplex **67j** bei jeweils vollständigem Umsatz.

Gravierende Unterschiede zwischen Methylester **122** und Ethylester **85** (vgl. Abschnitt 3.4.1, Tabelle 3.1) wurden nicht festgestellt. Die Resultate für den Ethylester **85** waren mit 91% *ee* bzw. 92% *ee* für **67c** bzw. **67j** annähernd gleich.

3.4.8 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäure-*iso*-propylester (**123**)

Als weiteres Derivat wurde abschließend der zu **85** und **122** analoge *iso*-Propylester **123** untersucht.



Schema 3.17: Hydrierung von Substrat **123**.

Tabelle 3.8: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäure-*iso*-propylester (**123**).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>134a</b>	> 99	53 (+)
2		<b>67a</b>	> 99	6 (+)
3		<b>67b</b>	> 99	10 (+)
4		<b>67c</b>	> 99	93 (–)
5		<b>67d</b>	> 99	81 (+)
6		<b>67e</b>	96	79 (–)
7		<b>67f</b>	89	60 (+)
8		<b>67g</b>	> 99	15 (–)

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>c)</sup>
9		<b>67h</b>	> 99	9 (+)
10		<b>67i</b>	> 99	83 (-)
11		<b>67j</b>	> 99	91 (+)
12		<b>67k</b>	81	65 (-)
13		<b>67l</b>	98	77 (+)

a) Als Gegenion wurde X = BAR<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 10 min, 60 kPa He, *t*<sub>R1</sub> = 19.5 min (**140**), *t*<sub>R2</sub> = 21.0 min (**123**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan/*i*PrOH 95:5, 20 °C, 0.5 ml/min, 210 nm, *t*<sub>R1</sub> = 12.1 min ((+)-**140**), *t*<sub>R2</sub> = 20.8 min ((-)-**140**).

Die Hydrierung des Substrates **123** verlief recht erfolgreich. Die Umsätze waren in den meisten Fällen vollständig und bei den Enantiomerenüberschüssen wurden bis zu 93% *ee* erhalten. Auch in diesem Fall lieferten die Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67c** und **67j** die besten Resultate, bei vollständigem Umsatz 93% *ee* bzw. 91% *ee*.

Der *iso*-Propylester **123** wurde wie die entsprechenden Methyl- und Ethylderivate **122** bzw. **85** mit den Iridium-Komplexen **67a-l** und **134a** hydriert (Abbildung 3.7), um diese drei Substrate miteinander vergleichen zu können.

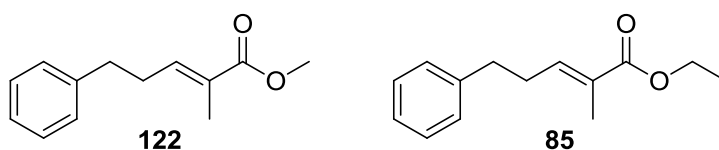


Abbildung 3.7: Substrate **85** und **122**.

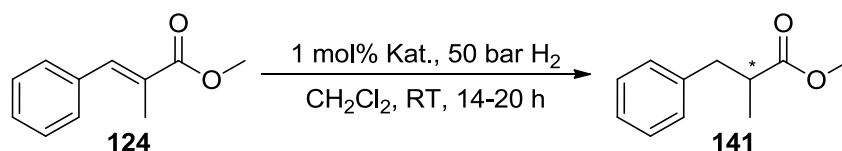
Die Hydrierergebnisse des (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäuremethylesters (**122**), des (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylesters (**85**) und des *iso*-Propylesters **123** waren sehr ähnlich. Mit dem Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **67c** wurden für den Methyl- und Ethylester 91% *ee* und hier für den *iso*-Propylester 93% *ee* erhalten, also annähernd identische Werte gemessen. Für den Iridium-Komplex **67j** wurden mit 90% *ee* für den Methylester, 92% *ee* für den Ethylester und 91% *ee* für den *iso*-Propylester konsistente Resultate erzielt.

Die Ergebnisse mit den Diazaphospholidin-Iridium-Komplexen **67a-l** sind bei allen drei Estern praktisch gleich. Es scheint so, dass die Estergruppe nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Hydrierung dieser Substrate hatte.

Beim Phosphinimidazolin-Iridium-Komplex **134a** hingegen nahmen die Enantiomerenüberschüsse in der Reihe vom Methyl- über den Ethyl- hin zum *iso*-Propylester leicht ab. Beim Methylester **122** wurde 65% *ee*, beim Ethylester **85** 58% *ee* und beim *iso*-Propylester **123** hingegen nur 53% *ee* erhalten.

3.4.9 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäuremethylester (**124**)

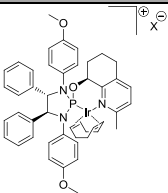
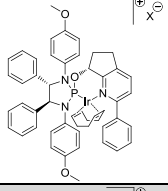
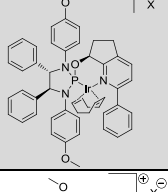
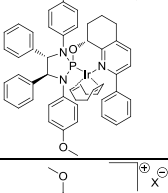
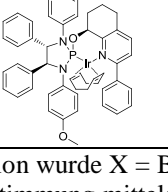
Der Methylester **124** wurde ebenfalls untersucht und mit dem analogen Ethylester **82** verglichen.



Schema 3.18: Hydrierung von Substrat **124**.

Tabelle 3.9: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäuremethylester (**124**).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>134a</b>	77	16 ( <i>S</i> )
2		<b>67b</b>	> 99	47 ( <i>R</i> )
3		<b>67c</b>	> 99	87 ( <i>R</i> )
4		<b>67d</b>	93	76 ( <i>S</i> )
5		<b>67e</b>	23	76 ( <i>R</i> )
6		<b>67f</b>	13	43 ( <i>S</i> )
7		<b>67g</b>	> 99	48 ( <i>S</i> )

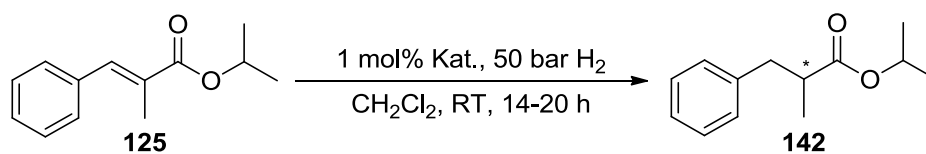
Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
8		<b>67h</b>	> 99	2 ( <i>R</i> )
9		<b>67i</b>	96	76 ( <i>R</i> )
10		<b>67j</b>	> 99	89 ( <i>S</i> )
11		<b>67k</b>	14	65 ( <i>R</i> )
12		<b>67l</b>	26	78 ( <i>S</i> )

a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 13.6 min (**141**),  $t_{R2}$  = 16.5 min (**124**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 210 nm,  $t_{R1}$  = 13.7 min ((*R*)-**141**),  $t_{R2}$  = 15.3 min ((*S*)-**141**).

Die besten Ergebnisse wurden, wie beim analogen Ethylester **82**, mit den Diazaphospholidin-Iridium-Komplexen **67c** und **67j** erzielt. Hier wurden bei vollständigen Umsätzen 87% *ee* bzw. 89% *ee* erhalten, während für den Ethylester **82** lediglich 77% *ee* bzw. 78% *ee* gemessen wurden. Somit wurde in diesem Fall eine Effizienzsteigerung gegenüber dem entsprechenden Ethylester erreicht (vgl. *Tabelle 3.2*).

3.4.10 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäure-*iso*-propylester (**125**)Schema 3.19: Hydrierung von Substrat **125**.Tabelle 3.10: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäure-*iso*-propylester (**125**).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>c)</sup>
1		<b>134a</b>	90	20 (+)
2		<b>67b</b>	35	22 (–)
3		<b>67c</b>	> 99	75 (–)
4		<b>67d</b>	90	48 (+)
5		<b>67e</b>	10	58 (–)
6		<b>67f</b>	9	39 (+)
7		<b>67g</b>	35	23 (+)
8		<b>67h</b>	> 99	25 (+)

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
9		<b>67i</b>	97	57 (-)
10		<b>67j</b>	> 99	73 (+)
11		<b>67k</b>	11	46 (-)
12		<b>67l</b>	11	58 (+)

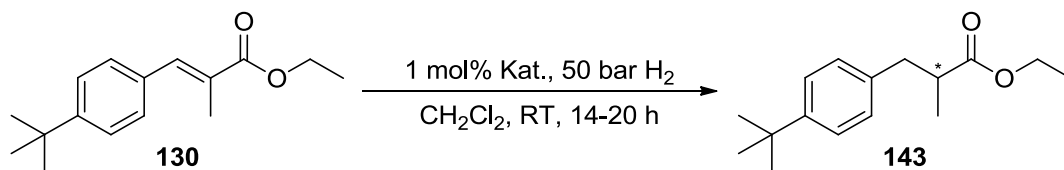
a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 15.2 min (**142**),  $t_{R2}$  = 18.0 min (**125**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 15.6 min ((-)-**142**),  $t_{R2}$  = 17.5 min ((+)-**142**).

Als Vergleich zu den strukturanalogen Methylester **124** und Ethylester **82** wurde auch der *iso*-Propylester **125** hydriert. Wie schon zuvor waren auch hier die Komplexe **67c** und **67j** am erfolgreichsten. Bei vollständigem Umsatz lieferten sie Enantiomerenüberschüsse von 75% bzw. 73%. Diese Ergebnisse waren schlechter als die entsprechenden Werte für den Methylester **124**, lagen aber nahe bei den Resultaten für den Ethylester **82** (vgl. *Tabelle 3.2* und *Tabelle 3.9*). Für den Methylester **124** ergaben sich 87% *ee* bzw. 89% *ee* und für den Ethylester **82** 77% *ee* bzw. 78% *ee*. Somit wurde für die Substrate in der Reihe von Methyl-, zu Ethyl-, hin zum *iso*-Propylester eine Abnahme der Enantiomerenüberschüsse festgestellt.



3.4.11 Hydrierung von (*E*)-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propensäureethylester (130)

Schema 3.20: Hydrierung von Substrat 130.

Tabelle 3.11: Hydrierergebnisse für (*E*)-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propensäureethylester (130).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>67a</b>	21	7 ( <i>R</i> )
2		<b>67b</b>	34	7 ( <i>S</i> )
3		<b>67c</b>	23	22 ( <i>R</i> )
4		<b>67d</b>	26	28 ( <i>S</i> )
5		<b>67e</b>	13	14 ( <i>R</i> )
6		<b>67f</b>	17	27 ( <i>S</i> )
7		<b>67g</b>	36	4 ( <i>R</i> )
8		<b>67h</b>	31	6 ( <i>S</i> )

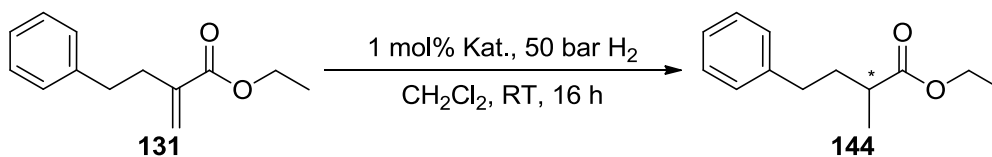
Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
9		<b>67i</b>	20	28 ( <i>R</i> )
10		<b>67j</b>	21	24 ( <i>S</i> )
11		<b>67k</b>	13	20 ( <i>R</i> )
12		<b>67l</b>	14	19 ( <i>S</i> )

a) Als Gegenion wurde X = BAR<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 20.2 min (**143**),  $t_{R2}$  = 23.5 min (**130**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler GC:  $\beta$ -CD Diethyl-*tert*-butylsilyl (25 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 0.5 °C/min, 135 °C, 4 °C/min, 180 °C, 5 min, 60 kPa H<sub>2</sub>,  $t_{R1}$  = 61.2 min (**(R)-143**),  $t_{R2}$  = 61.9 min (**(S)-143**).

Der Ethylester **130** ist, wie schon in *Schema 3.1* dargestellt wurde, ein Ausgangssubstrat für den Duftstoff Lilial®.<sup>[3]</sup> Seine Hydrierungen verliefen allerdings unbefriedigend. Die besten Ergebnisse lagen bei 20-26% Umsatz und 22-28% *ee*. Der Vergleich mit dem Ethylester **82**, welcher keine *tert*-Butylgruppe am Aromaten trägt und bis zu 78% *ee* bei vollständigem Umsatz ergab, zeigt, dass dieser Substituent einen ganz wesentlichen Einfluss auf die Effizienz der Hydrierung ausübte. Als Alternative zum Ethylester **130** könnte man auch den entsprechenden Allylalkohol **94** reduzieren, um zum gewünschten Produkt **96** zu gelangen, dies wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht durchgeführt (vgl. *Schema 3.1*).<sup>[2,23]</sup>

3.4.12 Hydrierung von 2-Methylen-4-phenylbutansäureethylester (**131**)Schema 3.21: Hydrierung von Substrat **131**.Tabelle 3.12: Hydrierergebnisse für 2-Methylen-4-phenylbutansäureethylester (**131**).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>67c</b>	> 99	72 (+)
2		<b>67d</b>	> 99	74 (–)
3		<b>67e</b>	> 99	61 (+)
4		<b>67f</b>	> 99	64 (–)
5		<b>67g</b>	> 99	3 (+)
6		<b>67i</b>	> 99	73 (+)
7		<b>67j</b>	> 99	71 (–)

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
8		<b>67k</b>	> 99	65 (+)
9		<b>67l</b>	> 99	60 (-)
10 <sup>d)</sup>		<b>67i</b>	> 99	67 (+)

a) Als Gegenion wurde X = BAR<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 17.2 min (**144**),  $t_{R2}$  = 17.6 min (**131**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan/iPrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 17.6 min ((+)-**144**),  $t_{R2}$  = 23.2 min ((-)-**144**).

d) Hydrierung wurde bei 1 bar H<sub>2</sub>-Druck für ca. 17 h durchgeführt.

Das Substrat **131** kann als Ausgangsstoff für das Citralis Nitril<sup>®</sup> **145** angesehen werden (Abbildung 3.8). Dieses ist ein zitrus-ähnlicher Geschmackstoff, welcher in der Aroma- und Feinchemikalienindustrie verwendet wird. Bisher wurde zu dessen Herstellung die entsprechende Carbonsäure hydriert, anschließend wurde die Säurefunktion zum Alkohol reduziert und abschließend in einer Mitsunobu-ähnlichen Reaktion das Citralis Nitril<sup>®</sup> erhalten.<sup>[24]</sup>

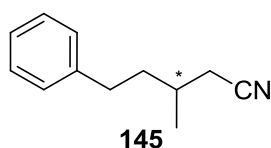
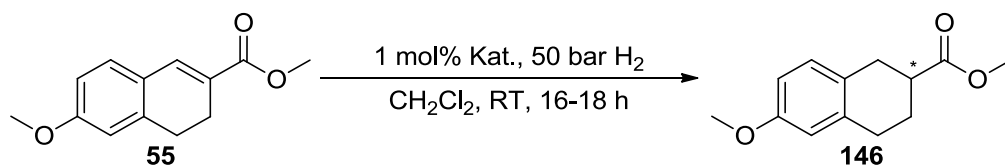


Abbildung 3.8: Citralis Nitril<sup>®</sup> **145**.

Das endständige Alken **131** wurde bei 50 bar Wasserstoffdruck hydriert. Hierbei lieferten allen Katalysatoren vollständige Umsätze und Enantiomerenüberschüsse von bis zu 74%. Die Hydrierung mit 1 bar H<sub>2</sub>-Druck ergab 67% ee, also geringfügig schlechter als bei 50 bar (Eintrag 10). Im Vergleich hierzu wurde bei der Hydrierung der Carbonsäure mit einem PHOX-Iridium-Komplex bisher 81% ee erzielt, so dass die Resultate der neu hergestellten Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe durchaus vergleichbar waren.<sup>[24]</sup>

### 3.4.13 Hydrierung von 6-Methoxy-3,4-dihydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester (55)



Schema 3.22: Hydrierung von Substrat 55.

Tabelle 3.13: Hydrierergebnisse für 6-Methoxy-3,4-dihydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester (55).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>67c</b>	> 99	> 99 ( <i>R</i> )
2		<b>67j</b>	> 99	> 99 ( <i>S</i> )

a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 10 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 24.0 min (**146**),  $t_{R2}$  = 26.1 min (**55**).

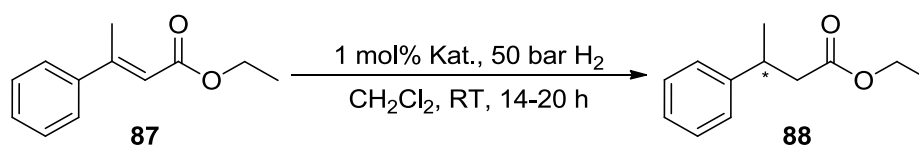
c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 17.0 min ((*R*)-**146**),  $t_{R2}$  = 23.3 min ((*S*)-**146**).

Bei dem Substrat **55** handelt es sich um ein Zwischenprodukt in der Totalsynthese von Platensimycin, welches in Kapitel 5 ausführlicher behandelt wird. In *Tabelle 3.13* wurden lediglich die zwei besten Resultate gezeigt, welche mit den Komplexen **67c** und **67j** gefunden wurden. Es wurden bei vollständigen Umsätzen Enantiomerenüberschüsse von über 99% erzielt. Aber auch andere Katalysatoren lieferten sehr gute Resultate mit Enantiomerenüberschüssen von über 90%.

### 3.5 Enantioselective Hydrierung von $\beta$ -methylierten Carbonsäureestern

Zum Vergleich mit den  $\alpha$ -methylierten, ungesättigten Carbonsäureestern wurden auch  $\beta$ -methylierte, ungesättigte Carbonsäureester eingesetzt.

#### 3.5.1 Hydrierung von (*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (87)



Schema 3.23: Hydrierung von Substrat 87.

Tabelle 3.14: Hydrierergebnisse für (*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (87).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>67a</b>	> 99	88 ( <i>R</i> )
2		<b>67b</b>	> 99	87 ( <i>S</i> )
3		<b>67c</b>	> 99	93 ( <i>R</i> )
4		<b>67d</b>	> 99	95 ( <i>S</i> )
5		<b>67e</b>	94	92 ( <i>R</i> )
6		<b>67f</b>	95	84 ( <i>S</i> )

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
7		<b>67g</b>	> 99	89 ( <i>R</i> )
8		<b>67h</b>	> 99	92 ( <i>S</i> )
9		<b>67i</b>	> 99	94 ( <i>R</i> )
10		<b>67j</b>	> 99	95 ( <i>S</i> )
11		<b>67k</b>	90	90 ( <i>R</i> )
12		<b>67l</b>	94	90 ( <i>S</i> )

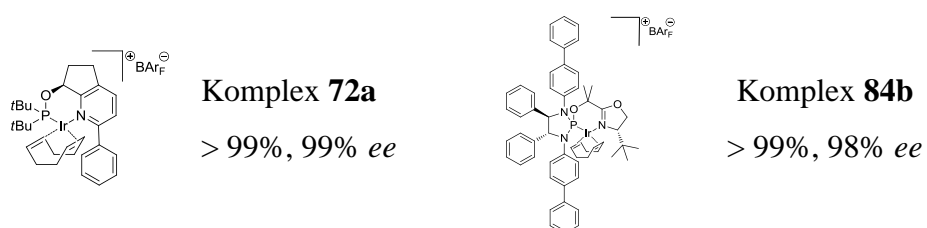
a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 15.1 min (**88**),  $t_{R2}$  = 17.6 min (**87**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 13.2 min ((*R*)-**88**),  $t_{R2}$  = 14.6 min ((*S*)-**88**).

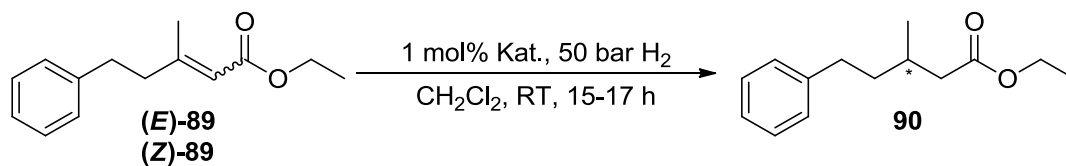
Für dieses Olefin **87** wurden Umsätze zwischen 90 und > 99% und Enantiomerenüberschüsse von 84-95% gefunden. Es konnten ähnliche Beobachtungen gemacht werden wie für die meisten Substrate zuvor. Die Komplexe mit einem Fünfring im Rückgrat lieferten bessere Ergebnisse als solche mit einem Sechsring. Weiterhin waren Katalysatoren mit einem Phenylsubstituenten am Pyridinring effizienter als die methylysubstituierten Derivate. Die absolute Konfiguration des Produktes wurde auch hier fast ausschließlich durch die Stereochemie am C7-Atom der Cyclopentyl- bzw. C8-Atom der Cyclohexyleinheit des Liganden bestimmt.

Aus vorherigen Arbeiten war bekannt, dass mit dem Pyridinylphosphinit-Iridium-Komplex **72a** bei vollständigem Umsatz ein Enantiomerenüberschuss von 99%<sup>[21]</sup> und mit dem Oxazolin-diazaphospholidin-Iridium-Komplex **84b** bei vollständigem Umsatz ein Enantiomerenüberschuss von 98% erzielt werden konnte (*Abbildung 3.9*).<sup>[22]</sup> Die besten Enantiomerenüberschüsse lieferten die neu hergestellten Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67d** und **67j** mit 95% *ee*. Somit lagen die neuen Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe nur geringfügig unter den jeweiligen Werten der bisher bekannten Komplexe.<sup>[6c]</sup>



*Abbildung 3.9: Hydrierergebnisse von Komplex 72a und 84b für das Substrat 87.*



3.5.2 Hydrierung der isomeren 3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**89**)Schema 3.24: Hydrierung von Substrat **89**.Tabelle 3.15: Hydrierergebnisse für (E)- bzw. (Z)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**89**).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1 <sup>d)</sup>		<b>134a</b>	> 99	76 (S)
2 <sup>d)</sup>		<b>67a</b>	> 99	40 (R)
3 <sup>d)</sup>		<b>67b</b>	> 99	33 (S)
4 <sup>d)</sup>		<b>67c</b>	> 99	93 (R)
5 <sup>d)</sup>		<b>67d</b>	> 99	88 (S)
6 <sup>d)</sup>		<b>67e</b>	95	86 (R)
7 <sup>d)</sup>		<b>67f</b>	95	67 (S)
8 <sup>d)</sup>		<b>67i</b>	> 99	90 (R)

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
9 <sup>d)</sup>		<b>67j</b>	> 99	93 ( <i>S</i> )
10 <sup>d)</sup>		<b>67l</b>	> 99	82 ( <i>S</i> )
11 <sup>e)</sup>		<b>67g</b>	> 99	52 ( <i>S</i> )
12 <sup>e)</sup>		<b>67h</b>	> 99	56 ( <i>R</i> )
13 <sup>e)</sup>		<b>67i</b>	> 99	92 ( <i>S</i> )
14 <sup>e)</sup>		<b>67j</b>	> 99	97 ( <i>R</i> )
15 <sup>e)</sup>		<b>67k</b>	62	60 ( <i>S</i> )
16 <sup>e)</sup>		<b>67l</b>	89	89 ( <i>R</i> )

a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

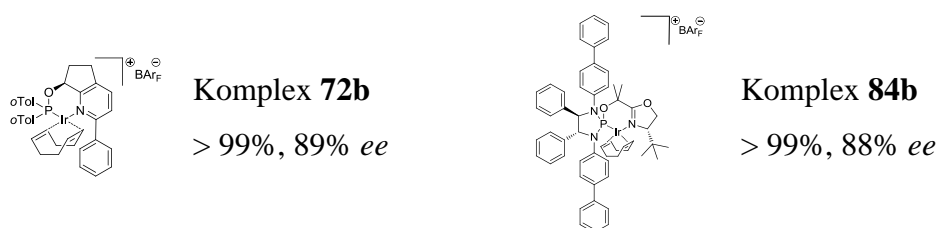
b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 19.4 min (**90**),  $t_{R2}$  = 20.8 min (**89**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan/*i*PrOH 97:3, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 16.0 min ((*R*)-**90**),  $t_{R2}$  = 22.9 min ((*S*)-**90**).

d) Verwendung von (*E*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester ((*E*)-**89**).

e) Verwendung von (*Z*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester ((*Z*)-**89**).

Auch hier konnten gleiche Beobachtungen wie zuvor für das Substrat **87** gemacht werden. Für Ester (*E*)-**89** wurde bereits in früheren Arbeiten mit dem Pyridinylphosphinit-Komplex **72b** bei vollständigem Umsatz ein Enantiomerenüberschuss von 89% erzielt.<sup>[21]</sup> Ebenfalls lieferte der Oxazolin-diazaphospholidin-Komplex **84b** bei vollständigem Umsatz ein Enantiomerenüberschuss von 88% (*Abbildung 3.10*).<sup>[22]</sup> Die neu hergestellten Komplexe **67a-l** lieferten Enantiomerenüberschüsse zwischen 33-93% für das (*E*)-Isomer bzw. 52-97% für das (*Z*)-Isomer. Allerdings wurde das (*Z*)-Isomer nur mit den (*S,S*)-Komplexen **67g-l** hydriert. Die Komplexe **67c** und **67j** lieferten bei jeweils vollständigen Umsätzen die besten Enantioselektivitäten, nämlich 93% für (*E*)-**89** bzw. 97% für (*Z*)-**89**. Es konnte somit eine signifikante Verbesserung der Enantiomerenüberschüsse gegenüber den bisher bekannten Iridium-Komplexen erreicht werden.

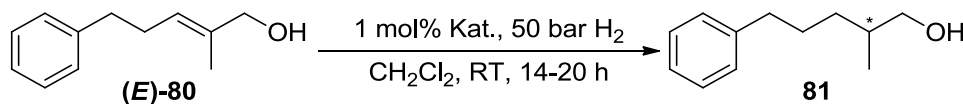


**Abbildung 3.10:** Hydrierergebnisse von Komplex **72b** und **84b** für das Substrat (*E*)-**89**.

### 3.6 Enantioselective Hydrierung von Allylalkoholen

Weitere Substrate, welche der enantioselectiven Hydrierung unterzogen wurden, waren Allylalkohole. Die hierbei gewonnenen Resultate wurden mit den jeweiligen Daten für die strukturell ähnlichen Estersubstrate verglichen.

#### 3.6.1 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-5-phenylpent-2-en-1-ol ((*E*)-80)



Schema 3.25: Hydrierung von Substrat (*E*)-80.

Tabelle 3.16: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-5-phenylpent-2-en-1-ol ((*E*)-80).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>72a</b>	> 99	75 ( <i>S</i> )
2		<b>72b</b>	> 99	96 ( <i>R</i> )
3		<b>72c</b>	99	75 ( <i>R</i> )
4		<b>72d</b>	96	54 ( <i>S</i> )
5		<b>72e</b>	98	25 ( <i>R</i> )
6		<b>72f</b>	98	84 ( <i>S</i> )
7		<b>72g</b>	> 99	92 ( <i>S</i> )
8		<b>72h</b>	> 99	58 ( <i>R</i> )
9		<b>72i</b>	> 99	10 ( <i>S</i> )

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
10		<b>72j</b>	> 99	76 ( <i>R</i> )
11		<b>73a</b>	> 99	93 ( <i>R</i> )
12		<b>57b</b>	96	66 ( <i>S</i> )
13		<b>133a</b>	> 99	82 ( <i>S</i> )
14		<b>133b</b>	> 99	90 ( <i>R</i> )
15		<b>134a</b>	> 99	79 ( <i>R</i> )
16		<b>28a</b>	97	50 ( <i>R</i> )
17		<b>67a</b>	> 99	31 ( <i>R</i> )
18		<b>67b</b>	> 99	45 ( <i>S</i> )
19		<b>67c</b>	> 99	90 ( <i>R</i> )
20		<b>67d</b>	> 99	77 ( <i>S</i> )
21		<b>67e</b>	98	59 ( <i>R</i> )

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
22		<b>67f</b>	98	55 ( <i>S</i> )
23		<b>67g</b>	> 99	55 ( <i>R</i> )
24		<b>67h</b>	> 99	54 ( <i>S</i> )
25		<b>67i</b>	> 99	86 ( <i>R</i> )
26		<b>67j</b>	> 99	90 ( <i>R</i> )
27		<b>67k</b>	> 99	65 ( <i>S</i> )
28		<b>67l</b>	82	68 ( <i>R</i> )

a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 150 °C, 25 min, 10 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 25.0 min (**81**),  $t_{R2}$  = 26.1 min (**(E)-80**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 79.8 min (**(S)-81**),  $t_{R2}$  = 85.5 min (**(R)-81**).

Es konnten auch hier ähnliche Beobachtungen wie bei den Estersubstraten gemacht werden. Die Komplexe mit einem Fünfring im Rückgrat sind effizienter als solche mit einem Sechsring. Katalysatoren mit einem Phenylsubstituenten am Pyridinring lieferten bessere Resultate als solche mit einem analogen Methylsubstituenten. Außerdem wurde auch hier die

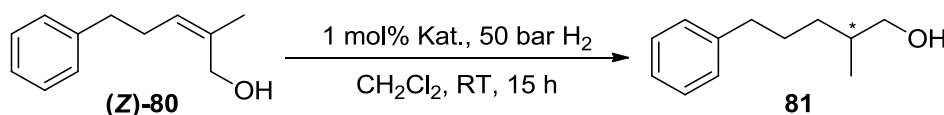
absolute Konfiguration des Produktes durch die Stereochemie am C7-Atom der Cyclopentyl- bzw. C8-Atom der Cyclohexyl-Einheit des Liganden bestimmt.

Von den neu hergestellten Diazaphospholidin-Iridium-Komplexen **67a-l** ergaben die Derivate **67c** und **67j** Enantiomerenüberschüsse von 90%. Mit allen anderen Katalysatoren **67a-b**, **67d-i** und **67k-l** wurden lediglich 31-86% *ee* erhalten.

Dieses bisher nicht untersuchte Substrat wurde außerdem mit ausgewählten, in der Arbeitsgruppe bereits vorhandenen, Iridium-Komplexen hydriert. Das beste Ergebnis lieferte hierbei der Pyridinylphosphinit-Iridium-Komplex **72b**, der bei vollständigem Umsatz einen Enantiomerenüberschuss von 96% ergab.

Im Vergleich zum Ethylester **85** lieferten die Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67c** und **67j** ähnliche Ergebnisse, 91% *ee* bzw. 92% *ee* für den Ester **85** und hier 90% *ee* für den Allylkohol (*E*)-**80**. Für den Pyridinylphosphinit-Iridium-Komplex **72b** hingegen wurde für den Ester **85** 75% *ee* gefunden und hier für den Allylkohol 96% *ee*, was einer massiven Steigerung entspricht. Dasselbe gilt für den Phosphinit-Imidazolin-Iridium-Komplex **133b**, welcher für den Ester **85** nur 23% *ee* lieferte, aber hier für den Allylkohol 90% *ee*.

Zum Vergleich wurde auch das entsprechende (*Z*)-Isomer (*Z*)-**80** unter Verwendung von zwei exemplarischen Komplexen hydriert.



Schema 3.26: Hydrierung von Substrat (*Z*)-**80**.

Tabelle 3.17: Hydrierergebnisse für (*Z*)-2-Methyl-5-phenylpent-2-en-1-ol ((*Z*)-**80**).

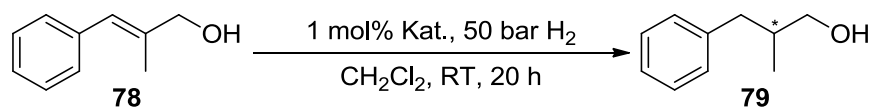
Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>c)</sup>
1		<b>72b</b>	> 99	96 ( <i>S</i> )
2		<b>133b</b>	> 99	90 ( <i>S</i> )

a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 150 °C, 25 min, 10 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 25.0 min (**81**),  $t_{R2}$  = 26.1 min ((*Z*)-**80**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 79.8 min ((*S*)-**81**),  $t_{R2}$  = 85.5 min ((*R*)-**81**).

Hier wurden identische Selektivitäten wie für das (*E*)-Isomer erhalten, wobei allerdings das enantiomere Produkt entstand.

3.6.2 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-3-phenylprop-2-en-1-ol (**78**)Schema 3.27: Hydrierung von Substrat **78**.Tabelle 3.18: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-3-phenylprop-2-en-1-ol (**78**).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>67a</b>	> 99	69 ( <i>R</i> )
2		<b>67b</b>	> 99	73 ( <i>S</i> )
3		<b>67c</b>	> 99	90 ( <i>R</i> )
4		<b>67d</b>	> 99	76 ( <i>S</i> )
5		<b>67e</b>	61	24 ( <i>S</i> )
6		<b>67f</b>	> 99	75 ( <i>R</i> )
7		<b>67g</b>	> 99	74 ( <i>R</i> )
8		<b>67h</b>	> 99	71 ( <i>S</i> )



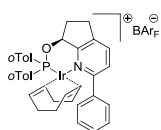
Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>c)</sup>
9		<b>67i</b>	> 99	89 ( <i>R</i> )
10		<b>67j</b>	> 99	95 ( <i>S</i> )
11		<b>67k</b>	> 99	72 ( <i>S</i> )
12		<b>67l</b>	82	3 ( <i>R</i> )

a) Als Gegenion wurde X = BAR<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He, *t*<sub>R1</sub> = 14.6 min (**79**), *t*<sub>R2</sub> = 16.1 min (**78**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan/*i*PrOH 95:5, 40 °C, 0.5 ml/min, 220 nm, *t*<sub>R1</sub> = 20.5 min ((*S*)-**79**), *t*<sub>R2</sub> = 22.7 min ((*R*)-**79**).

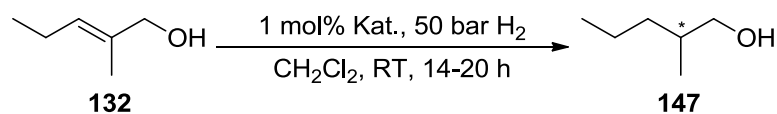
Bei Allylalkohol **78** wurden sehr ähnliche Beobachtungen wie bei Allylalkohol **80** gemacht. In früheren Arbeiten konnte mit dem Pyridinylphosphinit-Iridium-Komplex **72b** bei vollständigem Umsatz bereits ein Enantiomerenüberschuss von 97% erzielt werden (Abbildung 3.11).<sup>[21]</sup> Allerdings wurde mit den strukturell ähnlichen Oxazolidin-diazaphospholidin-Iridium-Komplexen lediglich 4% Umsatz erhalten.<sup>[22]</sup> Die Enantioselektivitäten der hier verwendeten Katalysatoren **67a-l** lagen bei 3-95% *ee*. Die Komplexe **67c** und **67j** lieferten mit 90% bzw. 95% *ee* lediglich geringfügig schlechtere Resultate als die bisher bekannten Komplexe.



Komplex **72b**

> 99%, 97% *ee*

Abbildung 3.11: Hydrierergebnisse von Komplex **72b** für das Substrat **78**.

3.6.3 Hydrierung von (*E*)-2-Methylpent-2-en-1-ol (**132**)Schema 3.28: Hydrierung von Substrat **132**.Tabelle 3.19: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methylpent-2-en-1-ol (**132**).

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>72b</b>	> 99	88 ( <i>R</i> )
2		<b>72c</b>	> 99	69 ( <i>R</i> )
3		<b>72f</b>	> 99	81 ( <i>S</i> )
4		<b>72g</b>	> 99	89 ( <i>S</i> )
5		<b>133b</b>	> 99	88 ( <i>R</i> )
6		<b>28a</b>	> 99	64 ( <i>R</i> )
7		<b>67a</b>	> 99	6 ( <i>R</i> )
8		<b>67b</b>	> 99	33 ( <i>S</i> )
9		<b>67c</b>	> 99	77 ( <i>R</i> )
10		<b>67d</b>	> 99	66 ( <i>S</i> )

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>c)</sup>
11		<b>67e</b>	> 99	62 ( <i>R</i> )
12		<b>67f</b>	> 99	62 ( <i>S</i> )

a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 40 °C, 0.5 °C/min, 60 °C, 10 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 22.5 min (**147**),  $t_{R2}$  = 26.7 min (**132**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler GC:  $\beta$ -CD Diethyl-*tert*-butylsilyl (25 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 40 °C, 0.3 °C/min, 60 °C, 10 °C/min, 180 °C, 2 min, 60 kPa H<sub>2</sub>,  $t_{R1}$  = 60.8 min (*(R)*-**147**),  $t_{R2}$  = 62.8 min (*(S)*-**147**).

Für den Allylalkohol **132**, welcher keinen aromatischen Rest in der Seitenkette trägt, konnten ebenfalls gute Resultate erzielt werden. Der Pyridinylphosphinit-Komplex **72g** lieferte bei vollständigem Umsatz einen Enantiomerenüberschuss von 89%. Die neu hergestellten Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67a-f** lieferten bei vollständigem Umsatz Selektivitäten von 6-77% *ee*, wobei Komplex **67c** mit 77% *ee* am effizientesten war.

Im Vergleich zum strukturell ähnlichen Ethylester **127**, bei dem der Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **67c** 84% *ee* lieferte, wurden hier bei dem Allylalkohol **123** 77% *ee* gefunden. Der Pyridinylphosphinit-Iridium-Komplex **72g** ergab hingegen für den Ester **127** lediglich 45% *ee*, wohingegen hier bei dem Allylalkohol **132** 89% *ee* gefunden wurden.

### 3.7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 15 verschiedene  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester (13  $\alpha$ -Methyl- und 2  $\beta$ -Methylderivate) und 3 strukturell ähnliche Allylalkohole hergestellt und reduziert.

In den Hydrierungen wurden durchwegs gute bis sehr gute Ergebnisse erzielt und es stellten sich die Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67c** und **67j** als besonders geeignet für diese Substratklassen heraus. Diese Komplexe besitzen einen Cyclopentyl-Ring im Rückgrat sowie einen Phenylsubstituenten am Pyridinring und sind (*R,R,R*) bzw. (*S,S,S*) konfiguriert, was der „machted“-Konfiguration entspricht (Abbildung 3.12).

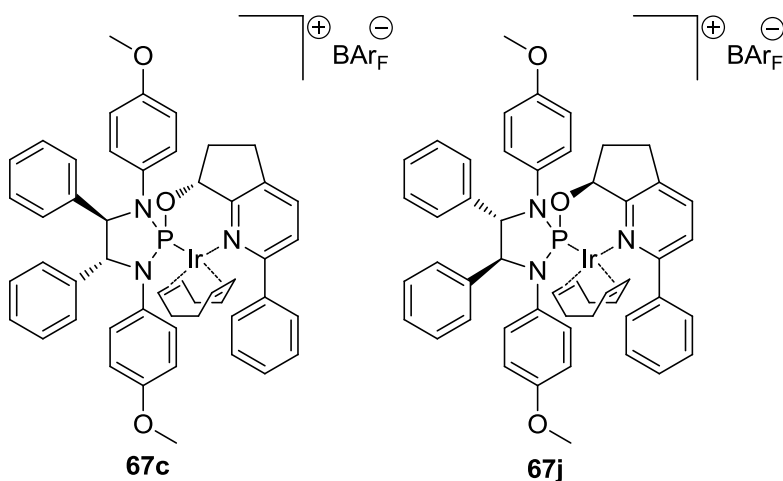


Abbildung 3.12: Die Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67c** und **67j**.

Im Falle der  $\alpha$ -methylierten Substrate wurden außerdem verschiedene Carbonsäureester hergestellt und diese ebenfalls der Hydrierung unterzogen. Dabei wurden bei den Substraten **122**, **85** und **123**, welche einen Methyl-, Ethyl-, oder *iso*-Propylester tragen, keine großen Unterschiede bezüglich der Selektivität festgestellt. Die Enantiomerenüberschüsse lagen z. B. für den Iridium-Komplex **67c** zwischen 91-93% (Abbildung 3.13).

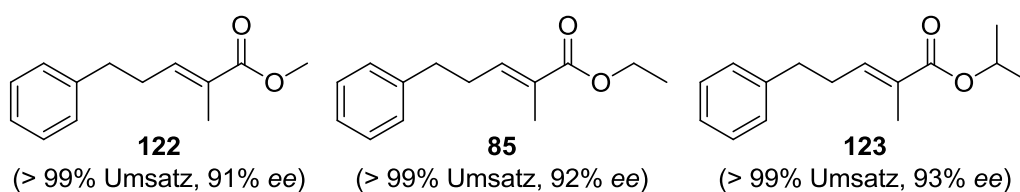


Abbildung 3.13: Die besten Resultate von Substrat **122**, **85** und **123**.

Für die Substrate **124**, **82** und **125**, welche sich ebenfalls lediglich durch eine Methyl-, Ethyl- oder *iso*-Propylestergruppe unterscheiden, wurde eine Steigerung der Selektivitäten festgestellt, vom *iso*-Propylester **125** mit 75% *ee* über den Ethylester **82** mit 78% *ee* hin zum Methylester **124** mit 89% *ee* (Abbildung 3.14).

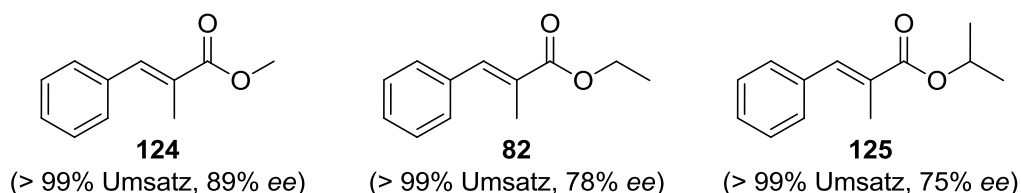


Abbildung 3.14: Die besten Resultate von Substrat **124**, **82** und **125**.

Die Substrate **126-129** enthielten keine aromatischen Substituenten in der Seitenkette. Für Substrat **126**, welches dem Substrat **85** ähnlich ist, wurden 88% *ee* erhalten und für das um eine Methylengruppe kürzere Substrat **127** wurden 87% *ee* erzielt. Die sterisch anspruchsvollen Substrate **128** und **129** mit einer Cyclohexyl-Gruppe bzw. einer *tert*-Butyl-Gruppe ergaben Enantiomerenüberschüsse von 68% bzw. 57% (Abbildung 3.15).

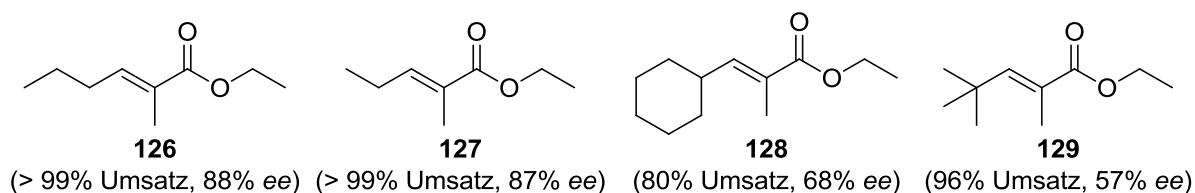


Abbildung 3.15: Die besten Resultate von Substrat **126**, **127**, **128** und **129**.

Für die  $\beta$ -methylierten Carbonsäureester wurden exzellente Ergebnisse erzielt. Dabei wurde für das Substrat **87** 95% *ee* erhalten und für das Substrat **89**, welches das (*Z*)-Isomer ist, 97% *ee*, das bis heute beste Ergebnis (Abbildung 3.16).

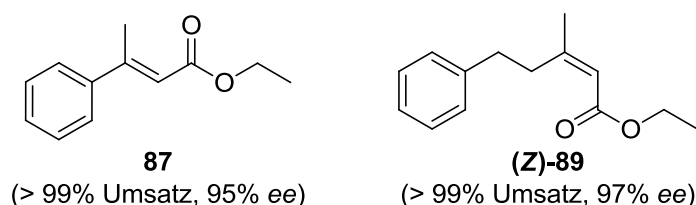


Abbildung 3.16: Die besten Resultate der  $\beta$ -methylierten Carbonsäureester **87** und **89**.

Schließlich wurden für die Allylalkohole ebenfalls hervorragende Ergebnisse erhalten. Hierbei lieferten für die Substrate **80** und **132** die bereits bekannten Pyridinylphosphinit-

Komplexe **72b** und **72g** mit 96% *ee* bzw. 89% *ee* die besten Resultate (Abbildung 3.17). Für Substrat **78** wurde mit dem Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **67j** das beste Ergebnis mit 95% *ee* erzielt.

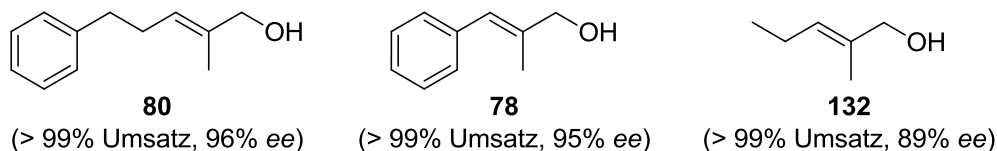


Abbildung 3.17: Die besten Resultate der Allylalkohole **80**, **78** und **132**.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden durch David Woodmansee ähnliche Iridium-Komplexe entwickelt, die für diese Substratklasse ebenfalls sehr erfolgreich getestet wurden. Als Beispiele seien hier die Ester **124**, **82** und **125** erwähnt, die mit dem Iridium-Komplex **148a** 97% *ee* bzw. 99% *ee* erreichten (Abbildung 3.18).<sup>[25]</sup>

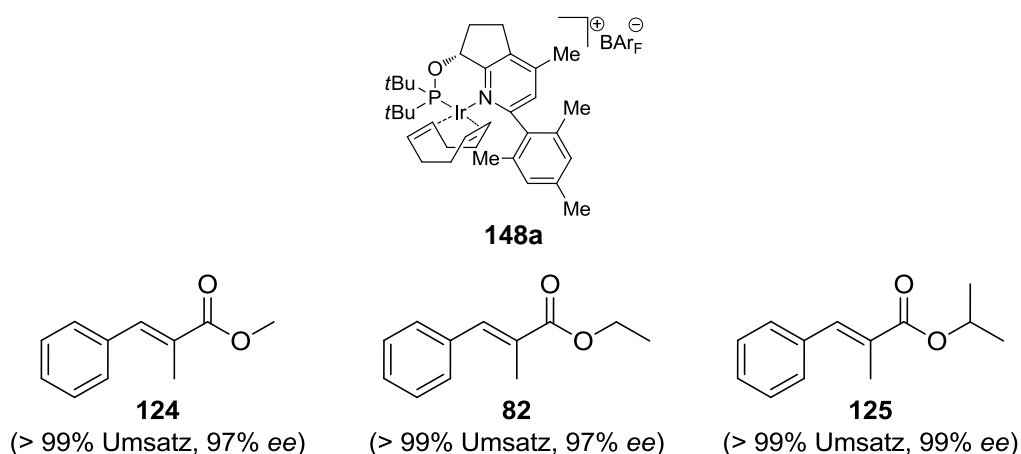


Abbildung 3.18: Resultate mit dem Iridium-Komplex **148**.

Als Ausblick zu diesem Themengebiet bleibt festzustellen, dass in der vorliegenden Arbeit vor allem  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -methylierte Substrate verwendet wurden. Wie in Abbildung 3.19 gezeigt wird, bestehen bei dieser Substratklasse noch viele weitere Variationsmöglichkeiten.

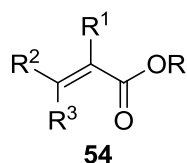


Abbildung 3.19: Variationsmöglichkeiten für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester.

Besonders die  $\alpha$ -substituierten ungesättigten Carbonsäureester erwiesen sich als schwierige Derivate. Eine weitere Variation der Gruppe  $R^1$  wäre deshalb von Interesse.

Als synthetische Alternative zu den hier gezeigten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern ist die Hydrierung von den jeweiligen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren **149** zu sehen (Abbildung 3.20). Es gibt nur wenige Beispiele für die ungesättigten Carbonsäuren in der Literatur, für die Iridium-katalysierte enantioselektive Hydrierungen erfolgreich durchgeführt wurden.<sup>[24a,26]</sup> Durch den Zusatz von wenig Base, wie z. B. Triethylamin, wurden mit SIPHOX-Iridium-Katalysatoren **148b** die zugehörigen gesättigten Carbonsäuren **149** in hervorragenden Enantiomerenüberschüssen erhalten. Natürlich existieren auch hier für die Carbonsäuren **149** unterschiedliche Variationsmöglichkeiten für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  mit denen man die unterschiedlichen Einflüsse auf die Effizienz der jeweiligen Hydrierungen untersuchen kann.

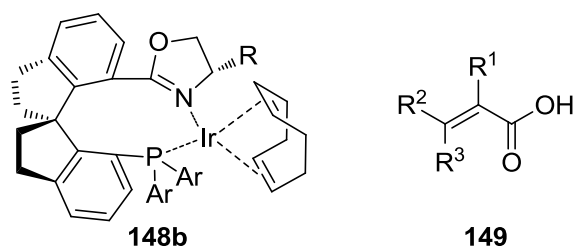


Abbildung 3.20: SIPHOX-Komplex **148b** für die Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren **149**.

### 3.8 Literatur

- [1] (a) "Flavours and Fragrances": K. Bauer, D. Garbe, H. Surberg in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A11, VCH Weinheim, **1988**, 141. (b) D. Enders, H. Dyker, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 1107-1110. (c) H. U. Blaser, F. Spindler, M. Studer, *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 119-143.
- [2] A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2897-2899.
- [3] (a) <http://www.levellingwell.com/chirality/lilial.htm> (b) F. Yoshii, T. Nakamura, S. Hirono, Y. Shimizu, T. Hoshi, M. Ando, H. Hagiwara, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2051-2063. (c) D. Bartschat, S. Börner, A. Mosandl, J. W. Bats, *Zeitschrift für Lebensmittelchemie* **1997**, 205, 1, 76-79. (d) G. Fráter, J. A. Bajgrowicz, P. Kraft, *Tetrahedron* **1998**, 54, 7633-7703. (e) M. S. Carpenter, W. M. Easter, Jr., Patent US 2875131, **1959**. (f) L. P. Somogyi, *Chem. Ind.* **1996**, 170-173. (f) L. Doszczak, P. Kraft, H.-P. Weber, R. Bertemann, A. Triller, H. Hatt, R. Tacke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3367-3371.
- [4] (a) T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3174-3176. (b) D. Valentine, Jr., K. K. Johnson, W. Priester, R. C. Sun, K. Toth, G. Saucy, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3698-3703. (c) D. Valentine, Jr., R. C. Sun, K. Toth, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3703-3707.
- [5] (a) A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1307-1370. (b) T. Chiba, A. Miyashita, H. Nohira, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4745-4748. (c) A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4062-4066.
- [6] (a) A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 33-43. (b) X. Cui, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3272-3296. (c) W. Tang, W. Wang, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 943-946. (d) M. Diéguez, J. Mazuela, O. Pàmies, J. J. Verendel, P. G. Andersson, *Chem. Commun.* **2008**, 3888-3890. (e) J. Mazuela, A. Paptchikhine, O. Pàmies, P. G. Andersson, M. Diéguez, *Chem.-Eur. J.* **2010**, 16, 4567-4576.
- [7] (a) T. Ohkuma, M. Kitamura, R. Noyori in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Eds. I. Ojima), Wiley, New York, **2000**, 1. (b) A. Pfaltz, H. C. Brown in *Methods of Organic Chemistry, E 21d* (Eds. J. P. Richmond, J. Y. Rowden, V. Pock, J. Stinchcombe), Thieme, Stuttgart, **1995**, 4334.
- [8] (a) U. Leutenegger, A. Madin, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 60-61. (b) A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 339-345.
- [9] P. von Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 691-700.
- [10] (a) C. Hedberg, K. Källström, P. Brandt, L. K. Hansen, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2995-3001. (b) K. Källström, C. Hedberg, P. Brandt, A. Bayer, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14308-14309. (c) J. J. Verendel, P. G. Andersson, *Dalton Trans.* **2007**, 47, 5603-5610. (d) P. Cheruku, A. Paptchikhine, M. Ali, J.-M. Neudörfl, P. G. Andersson, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 366-373. (e) P. Kaukoranta, M. Engman, C. Hedberg, J. Bergquist, P. G. Andersson, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1168-1176.
- [11] (a) V. Farnia, J. T. Reeves, C. H. Senanayake, J. J. Song, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2734-2793. (b) W. Zhang, Y. Chi, X. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1278-1290. (c) S. Jeulin, T. Ayad, V. Ratovelomanana-Vidal, J.-P. Genêt, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 1592-1596.
- [12] (a) J. Deng, Z.-C. Duan, J.-D. Huang, X.-P. Hu, D.-Y. Wang, S.-B. Yu, X.-F. Xu, Z. Zheng, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4825-4828. (b) J. Deng, Z.-C. Duan, J.-D. Huang, X.-P. Hu, D.-Y. Wang, S.-B. Yu, X.-F. Xu,



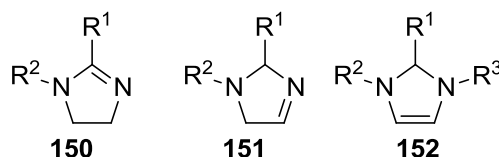
- Z. Zheng, Additions and Corrections *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3379. (c) T. Okino, Y. Hoashi, T. Furukawa, X. Xu, Y. Takemoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 119-125. (d) N. Sommer, P.-A. Löschmann, G. H. Northoff, M. Weller, A. Steinbrecher, J. P. Steinbach, R. Lichtenfels, R. Meyermann, A. Riethmüller, A. Fontana, J. Dichgans, R. Martin, *Nat. Med.* **1995**, *1*, 244-248.
- [13] A. Zanotti-Gerosa, W. A. Kinney, G. A. Grasa, J. Medlock, A. Seger, S. Ghosh, C. A. Teleha, B. E. Maryanoff, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 938-944.
- [14] (a) J. H. Hutchinson et al., *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 4790-4798. (b) P. J. Coleman et al., *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 4829-4837. (c) S. Ghosh et al., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 5937-5941. (d) V. R. Tandon, A. Mahajan, *J. Indian. Rheumatol. Assoc.* **2004**, *12*, 120-122.
- [15] N. W. Boaz, S. D. Debenham, E. B. Mackenzie, S. E. Large, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2421-2424.
- [16] (a) D. G. Blackmond, A. Lightfoot, A. Pfaltz, T. Rosner, P. Schnider, N. Zimmermann, *Chirality* **2000**, *12*, 442-449. (b) J. Blankenstein, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **2001**, *40*, 4577-4579. (c) P. G. Cozzi, N. Zimmermann, R. Hilgraf, S. Schaffner, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 450-454. (d) F. Menges, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 40-44. (e) A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 33-43. (f) P. G. Cozzi, F. Menges, S. Kaiser, *Synlett* **2003**, *6*, 833-836.
- [17] (a) A. Ianni, S. R. Waldvogel, *Synthesis* **2006**, *13*, 2103-2112. (b) H. W. Coover Jr., M. A. McCall, J. B. Dickey, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1963-1966.
- [18] (a) M. A. Blanchette, W. Choy, J. T. Davis, A. P. Essendorf, S. Masamune, W. R. Roush, T. Sakai, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2183-2186. (b) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863-927.
- [19] S. W. Wright, D. L. Hageman, A. S. Wright, L. D. McClure, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7345-7348.
- [20] (a) C. C. Browder, F. P. Marmsäter, F. G. West, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3033-3035. (b) V. H. Dahanukar, S. D. Rychnovsky, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8317-8320.
- [21] Dissertation S. Kaiser, Universität Basel **2005**.
- [22] Dissertation M. Schönleber, Universität Basel **2005**.
- [23] (a) M. Roje, V. Vinkovic, V. Sunjic, A. Solladie-Carallo, A. Diep-Vohuule, T. Isarno, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 9123-9128. (b) A. Avdagic, L. Cotarca, K. S. Ruzic, M. Gelos, V. Sunjic, *Biocatal. Biotransform.* **1994**, *9*, 49-60.
- [24] (a) A. Scrivanti, S. Bovo, A. Ciappa, U. Matteoli, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 9261-9265. (b) M. Misun, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 961-972. (c) U. Matteoli, A. Ciappa, S. Bovo, M. Bertoldini, A. Scrivanti, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 797-802. (d) T. Yajima, H. Nagano, C. Saito, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7027-7029. (e) T. Yajima, C. Saito, H. Nagano, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10203-10215. (f) E. Fouquet, M. Pereyre, A. L. Rodriguez, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5242-5243.
- [25] D. H. Woodmansee, M.-A. Müller, M. Neuburger, A. Pfaltz, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 72-78.
- [26] (a) S. Li, S.-F. Zhu, C.-M. Zhang, S. Song, Q.-L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8584-8585. (b) S. Li, S.-F. Zhu, J.-H. Xie, S. Song, C.-M. Zhang, Q.-L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1172-1179. (c) Y. Zhang, Z. Han, F. Li, K. Ding, A. Zhang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 156-158.



## 4. Synthese neuer Phosphin-Imidazolin-Liganden

### 4.1 Allgemeines

Imidazoline sind fünfgliedrige heterocyclische ungesättigte Verbindungen, die genau zwei nicht benachbarte Stickstoffatome im Ringgerüst tragen. Es gibt drei Grundstrukturen der Imidazoline die zueinander isomer sind und sich durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden (*Abbildung 4.1*). Es sind dies das 2-Imidazolin (4,5-Dihydroimidazol) (**150**), das 3-Imidazolin (2,5-Dihydroimidazol) (**151**) und das 4-Imidazolin (2,3-Dihydroimidazol) (**152**).



*Abbildung 4.1: Imidazoline in seinen verschiedenen Isomeren.*

Das Imidazolin leitet sich vom Imidazol ab. Das Imidazol wird hauptsächlich als Ausgangspunkt bei der Herstellung verschiedener Medikamente, insbesondere bei Pilzkrankungen, den Antimykotika verwendet (z. B. Ketoconazol, Bifonazol, Fenticonazol, Isoconazol, Clotrimazol).<sup>[1]</sup> Aber auch bei den Pflanzenschutzmitteln als Fungizide (z. B. Imazalil).<sup>[1p-s]</sup>

Als einer der wichtigsten fünfgliedrigen Heterocyclen, sind die 2-Imidazoline in der organischen Chemie, in der medizinischen Chemie und der homogenen Katalyse von besonderer Bedeutung.<sup>[2,3]</sup> Nicht nur natürliche, sondern auch unnatürliche Verbindungen wurden hergestellt und auf ihre biologische Aktivität getestet.<sup>[4]</sup> Nach der ersten Veröffentlichung von dem Gebrauch chiraler Imidazolin-Liganden in der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrosilylierung von *C. Botteghi*,<sup>[5]</sup> wurden verschiedene chirale Mono- und Bisimidazolin-Liganden hergestellt und in verschiedenen asymmetrischen Transformationen getestet.<sup>[2c,6,7]</sup>

Imidazoline (**150**) können formal als Stickstoffanaloga der Oxazoline (**153**) (IUPAC: 4,5-Dihydrooxazole) und der Thiazoline (**154**) (IUPAC: 4,5-Dihydrothiazole) angesehen werden

(Abbildung 4.2). Die Oxazoline<sup>[8]</sup> und Thiazoline<sup>[9]</sup> erfuhren vor allem in den vergangenen zwei Jahrzehnten eine breite, erfolgreiche Anwendung in der asymmetrischen Katalyse und zählen heute zu den am besten etablierten Ligandensystemen. Die chiralen Imidazolin-Liganden sind hingegen weniger untersucht.

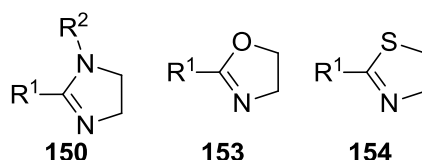


Abbildung 4.2: Imidazolin, Oxazolin und Thiazolin.

Bisher wurden sie in der Palladium-katalysierten Heck-,<sup>[6p,t,u,v,w]</sup> Suzuki-Miyaura-Reaktion,<sup>[6i,j,u]</sup> allylischen Alkylierung,<sup>[3a,b]</sup> sowie in der Ruthenium-katalysierten Diels-Alder-Reaktion,<sup>[6f,i]</sup> Epoxidierung,<sup>[6e,n]</sup> Cycloisomerisierung<sup>[6a,b]</sup> und der Kupfer-katalysierten Henry-Reaktion,<sup>[6d,h]</sup> Cyclopropanierung,<sup>[6g,m]</sup> Friedel-Crafts-Alkylierung<sup>[6c,d]</sup> eingesetzt. Ein Beispiel für einen chiralen Imidazolin-Liganden ist Ligand **155** (Abbildung 4.3), der in der Ruthenium-katalysierten Diels-Alder Reaktion<sup>[6f]</sup> und in der Diethylzink-Addition an Aldehyde<sup>[6o]</sup> eingesetzt wurde. Der chirale Imidazolin-Ligand **156** (Abbildung 4.3) ist ebenfalls ein Beispiel für einen chiralen Imidazolin-Liganden. Dieser wurde bereits in der Heck-Reaktion<sup>[6p,w]</sup> und in der Iridium-katalysierten Hydrierung von unfunctionalisierten Alkenen eingesetzt und zeigte in einigen Beispielen bessere Selektivitäten als der entsprechende Phosphinooxazolin-Ligand.<sup>[6r]</sup>

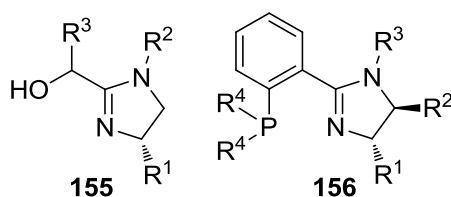
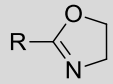
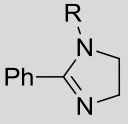


Abbildung 4.3: Imidazolin Liganden.

Imidazoline sind in der Regel deutlich basischer als die entsprechenden, strukturähnlichen Oxazoline. Die unterschiedlichen Basizitäten sind anhand ihrer pK<sub>a</sub>-Werte in *Tabelle 4.1* dargestellt.<sup>[10]</sup> Durch Verwendung verschiedener elektronenziehender und elektronenschiebender Substituenten am Stickstoffatom lassen sich die Donoreigenschaften ändern. Für die Imidazoline kann somit der pK<sub>a</sub>-Wert über einen Bereich von ca. 7 bis 11

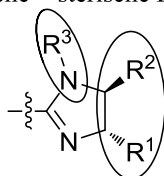
variiert werden. Die Basizität von vergleichbaren Oxazolinen ist wegen des elektronegativen Sauerstoffatoms deutlich niedriger.

**Tabelle 4.1:**  $pK_a$ -Werte der konjugierten Säuren der verschiedenen Oxazoline und Imidazoline.

			
R:	$pK_a$ :	R:	$pK_a$ :
		H-	9.90
Methyl-	5.52	Methyl-	11.09
Ethyl-	5.75	Ethyl-	11.05
Phenyl-	4.70	Phenyl-	9.26
		Benzyl-	10.37
		<i>p</i> -Methoxyphenyl-	9.64
		<i>p</i> -Methylphenyl-	9.48
		<i>p</i> -Chlorphenyl-	8.98
		<i>p</i> -Nitrophenyl-	7.65
		2,4-Dinitrophenyl-	6.65

Die verschiedenen Substituenten am Stickstoffatom bieten also eine gute Möglichkeit für das sogenannte „Electronic Tuning“ der verschiedenen Liganden, d. h. die elektronischen Eigenschaften der Liganden für die asymmetrische Katalyse können abgestimmt werden. Das „Electronic Tuning“ gewann in der jüngeren Vergangenheit immer mehr an Bedeutung. Entsprechende Studien wurden auch für Imidazolin-Ligandensysteme durchgeführt.<sup>[2c,6h,n,o,p,r,11]</sup> Neben der Variation der Basizität bietet ein Substituent auch die Möglichkeit den sterischen Anspruch des Imidazolins zu verändern (*Abbildung 4.4*).

elektronische + sterische Effekte



sterische Effekte

**Abbildung 4.4:** Einfluss der sterischen Effekte von  $R^1$ ,  $R^2$  und die elektronischen und sterischen Effekte von  $R^3$  bei Imidazolin-Liganden.

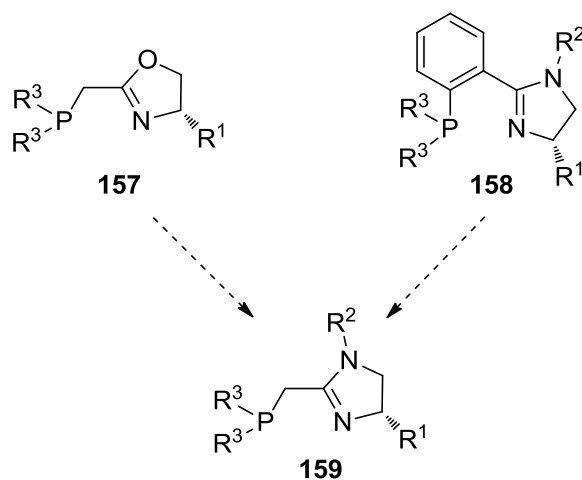
Die bisherigen Resultate durch Variation des sterischen Anspruchs des  $R^3$ -N-Substituenten zeigten keine klaren Trends. Die sterischen und elektronischen Effekte des  $R^3$ -N-Substituenten überlagerten sich häufig und die damit gewonnenen Erkenntnisse waren zumeist nur schwer zu interpretieren. Beides zusammen, die sterischen und elektronischen Effekte, bieten also die Möglichkeit, die verschiedenen Imidazoline so zu optimieren, dass daraus die bestmöglichen Katalysatoren hergestellt werden können.

## 4.2 Aufgabenstellung

Iridium-Komplexe mit P,N-Liganden, welche eine Imidazolin-Einheit enthielten, zeigten eine hohe Aktivität bei der Hydrierung von unfunktionalisierten Alkenen.<sup>[6r]</sup> Es war geplant, ein neues P,N-Ligandensystem zu entwickeln, welches eine Imidazolin-Struktur enthält und anhand dessen die zuvor beschriebenen sterischen und elektronischen Effekte durch Variation der Substituenten getestet werden können. Ziel war es, dadurch einen Katalysator zu finden, der bezüglich Aktivität und Selektivität bessere Eigenschaften zeigt als bisher bekannte Systeme.

In der Arbeitsgruppe von Helmchen und Braunstein wurde der Phosphino-methyloxazolin-Ligand **157** (Schema 4.1) entwickelt und für Palladium-katalysierte allylische Substitutionen, asymmetrische Ruthenium-katalytische Transferhydrierungen und Palladium-katalysierte Copolymerisationen von Ethylen angewandt.<sup>[12]</sup> In der Arbeitsgruppe Pfaltz wurde dieser P,N-Ligand zu einem Iridium-Komplex umgesetzt.

Der Phosphin-Imidazolin Ligand **158** wurde in der Arbeitsgruppe Pfaltz entwickelt (Schema 4.1). Beide Iridium-Komplexe zeigten bei der Hydrierung von verschiedenen ungesättigten Olefinen gute Ergebnisse. Insbesondere zeigte der Iridium-Komplex aus Ligand **157** bei der Hydrierung von tetrasubstituierten Olefinen hervorragende Aktivitäten.<sup>[12e,f]</sup> Bei dem P,N-Ligand **157** war das chirale Oxazolin nur durch eine CH<sub>2</sub>-Einheit direkt mit dem Phosphoratom verbunden, wohingegen der P,N-Ligand **158** über einen Phenylring den Imidazolinring mit dem Phosphoratom verband.<sup>[6r]</sup>



Schema 4.1: Mögliche neue Phosphin-Imidazolin-Ligandenstruktur **159**.

Aufgrund dieser Ergebnisse war die Entwicklung eines neuen Katalysatorsystems **159**, welches die Strukturelemente der Liganden **157** und **158** beinhalten sollte, geplant. Bei der neuen Ligandenstruktur **159** könnten somit durch die Verwendung verschiedener Reste an der Imidazolin-Einheit und an der Phosphor-Einheit die sterischen und elektronischen Eigenschaften dieser Liganden variiert werden (*Schema 4.1*).

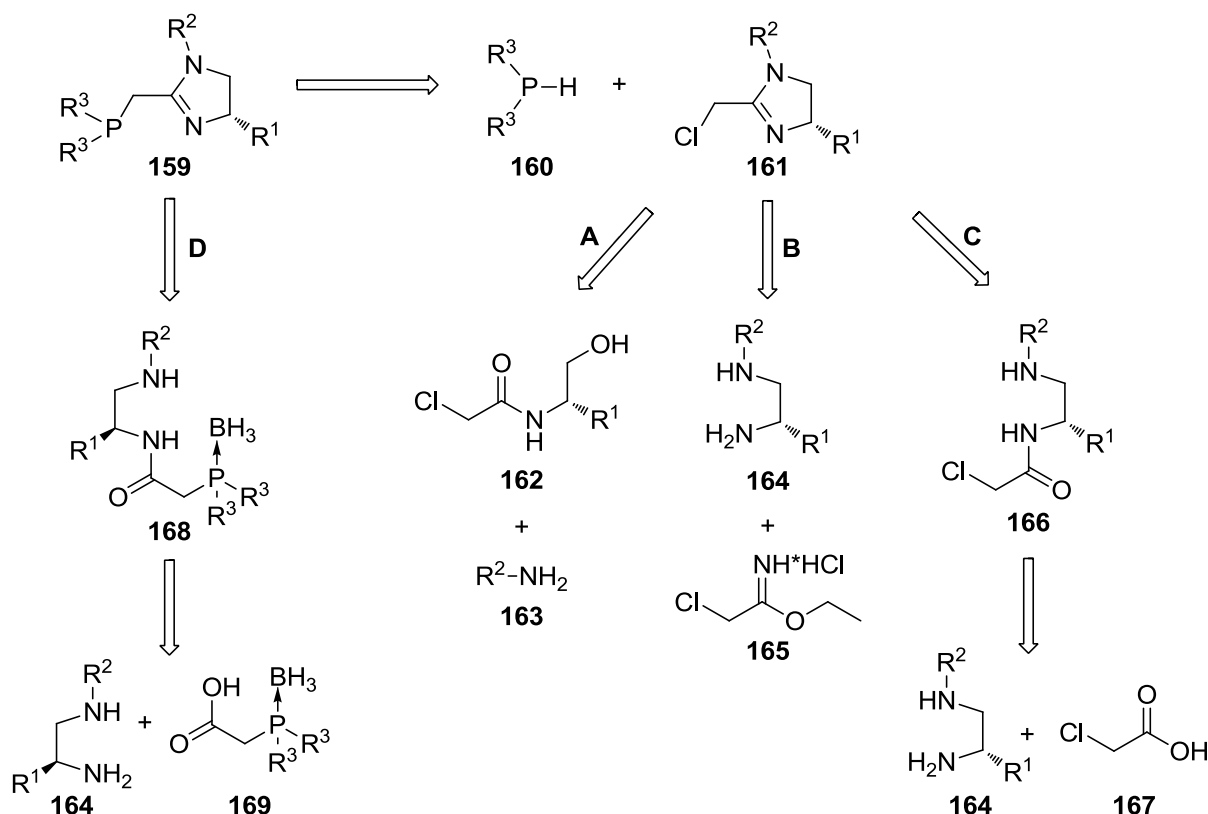
Im Rahmen dieser Arbeit sollten P,N-Liganden hergestellt werden, welche eine Imidazolin-Einheit beinhalten und anschließend in der Iridium katalysierten Hydrierung für verschiedene Alkene eingesetzt werden.



### 4.3 Synthesen der Phosphin-Imidazolin-Liganden

#### 4.3.1 Retrosynthetische Betrachtung

Es stellte sich die Frage, welches ist der beste und geeignetste Weg, den Imidazolin-Ring herzustellen? Eine retrosynthetische Betrachtung des P,N-Liganden **159** zeigte verschiedene Möglichkeiten auf, diese Phosphin-Imidazoline herzustellen (Schema 4.2).



Schema 4.2: Retrosynthetische Betrachtung von Phosphin-Imidazolin-Ligand **159**.

Der P,N-Ligand **159** kann auf zwei verschiedenen Arten dargestellt werden: Entweder wird die Imidazolin-Einheit **161** zuletzt mit dem sekundären Phosphorzentrum **160** verbunden, oder es wird der Ringschluss zum Imidazolin **159** zuletzt durchgeführt.

Das Chlormethyl-Imidazolin **161** könnte man auf drei verschiedenen Wegen darstellen. Methode **A** wäre die Herstellung von enantiomerenreinen  $\beta$ -Hydroxyamiden **162** welche anschließend mit Thionylchlorid zum *N*-Chlorimidoylchlorid reagieren. Dieses Zwischenprodukt wird mit dem entsprechenden Amin **163** behandelt und nach Aufarbeitung zum gewünschten Chlormethyl-Imidazolin **161** umgewandelt. Nach Methode **B** würde zuerst das enantiomerenreine Diamin **164** hergestellt, welches anschließend mit einem aktivierten

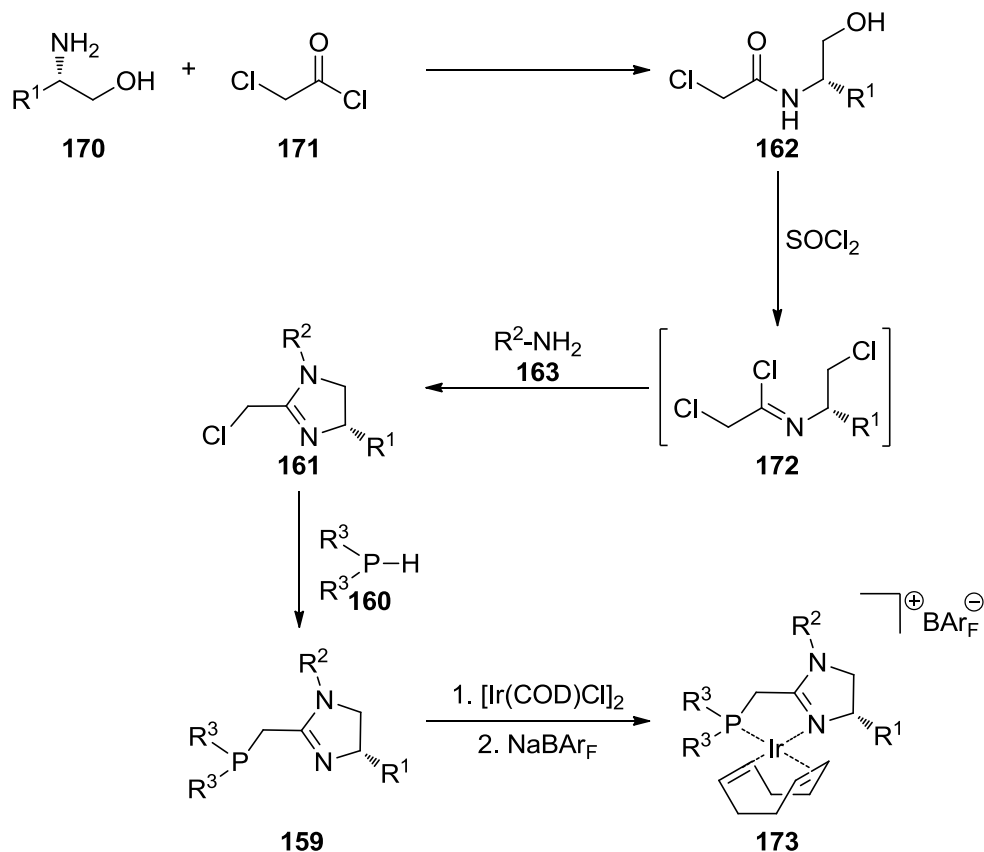
Äquivalent einer Carbonsäure, dem Salz des Imidatesters **165**, zum Chlormethyl-Imidazolin **161** umgesetzt werden könnte. Als ähnliche Reaktionen könnte die Methode **C** angesehen werden. Dabei könnte zuerst durch Umsetzung des enantiomerenreinen Diamins **164** mit Chloressigsäure **167** das Amid **166** gemacht werden und anschließend die Cyclisierung von Amid **166** zum gewünschten Chlormethyl-Imidazolin **161** durchgeführt werden.

Die Methode **D** wäre eine weitere Möglichkeit, den gewünschten P,N-Liganden zu erreichen. Dabei wird die Cyclisierung zum Imidazolin am Schluss durchgeführt. Ausgehend von enantiomerenreinem Diamin **164** könnte man mit der Umsetzung von Phosphinoessigsäure **169** das entsprechende Amid **168** erhalten, welches anschließend direkt zum entsprechenden P,N-Liganden **159** cyclisiert werden könnte.

In den nächsten Abschnitten werden die verschiedenen Reaktionen, welche im Rahmen dieser Ligandensynthese durchgeführt wurden, ausführlich beschrieben.

### 4.3.2 Synthese der Phosphin-Imidazolin-Liganden (Methode A)

Als erstes wurde der Syntheseweg untersucht, welcher in wenigen Schritten zum gewünschten Ziel führen sollte (*Schema 4.3*). Dazu wurde eine von Casey et al. entwickelte Variante verwendet.<sup>[6r,13]</sup> Ausgehend von Aminoalkoholen (**170**) sollte durch Umsetzung mit Chloracetylchlorid (**171**) die entsprechenden  $\beta$ -Hydroxyamide (**162**) erhalten werden. Durch Reaktion mit Thionylchlorid sollten die  $\beta$ -Chlorimidoylchloride (**172**) hergestellt und anschließend ohne weitere Aufreinigung mit den entsprechenden primären Aminen (**163**) zu den gewünschten Chlormethyl-Imidazolin (**161**) umgesetzt werden. Die nächsten Schritte, die Verknüpfung mit der Phosphoreinheit (**160**) und die Komplexierung zum entsprechenden Iridium-Komplex (**173**) sollten dann zum gewünschten Katalysator führen.

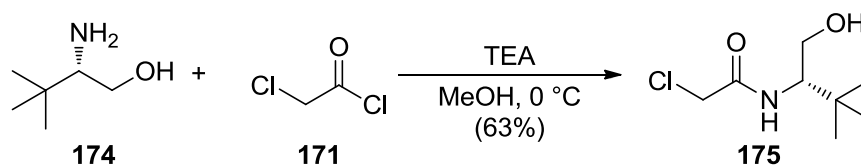


*Schema 4.3: Geplante Syntheseroute 1 zum gewünschten Phosphin-Imidazolin-Iridium-Komplex 173.*

#### 4.3.2.1 Herstellung der $\beta$ -Hydroxyamide

Zuerst wurde versucht, das  $\beta$ -Hydroxyamid **175** herzustellen (*Schema 4.4*). Dazu wurde (*S*)-*tert*-Leucinol (**174**) mit Chloracetylchlorid (**171**) und Triethylamin (TEA) in Methanol (MeOH) zu dem entsprechenden Produkt, dem (*S*)-2-Chlor-*N*-(1-hydroxy-3,3-dimethylbutan-

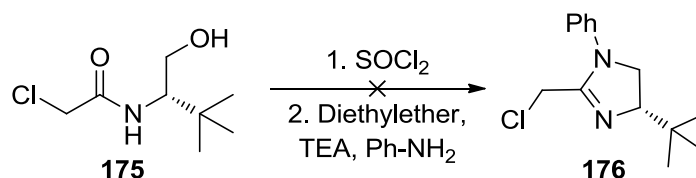
2-yl)acetamid (**175**) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurden farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 63% erhalten.



*Schema 4.4: Synthese von  $\beta$ -Hydroxyamid **175**.*

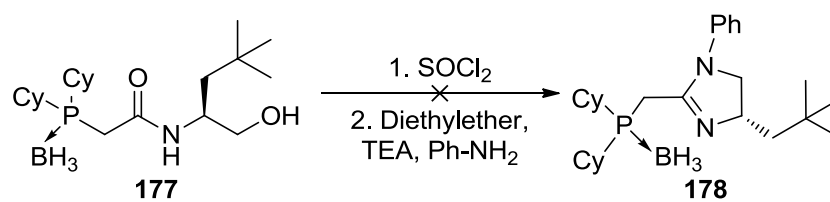
### 4.3.2.2 Herstellung des Imidazolins durch Cyclisierung der $\beta$ -Hydroxyamide

Die Cyclisierung zum entsprechenden Imidazolin erwies sich zunächst als vielversprechend, da diese Route in nur wenigen Schritten zum gewünschten Produkt führen könnte. Das zuvor hergestellte  $\beta$ -Hydroxyamid **175** wurde zunächst in konzentriertem Thionylchlorid für ein paar Stunden erwärmt und anschließend das restliche Thionylchlorid unter Hochvakuum entfernt. Dabei entstand ein braunes Öl, welches direkt weiter umgesetzt wurde. Das vermeintlich hergestellte  $\beta$ -Chlorimidoylchlorid wurde in Diethylether gelöst und mit Triethylamin und dem entsprechenden Amin, hier Anilin, versetzt (*Schema 4.5*). Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur (RT) gerührt und am nächsten Tag mit 50%iger Natronlauge versetzt und aufgearbeitet.



*Schema 4.5: Cyclisierung des  $\beta$ -Hydroxyamids **175** zum 2-Chlor-Imidazolin **176**.*

Nach der Extraktion wurde ein braunes Öl erhalten, welches laut Dünnschicht-Chromatographie mehrere Komponenten enthielt. Es wurde versucht zu reinigen, doch ohne Erfolg. Es wurden zwar mehrere der Komponenten isoliert, doch konnte kein Produkt identifiziert werden. Der Versuch wurde wiederholt und später mit dem  $\beta$ -Hydroxyamid **177**, welches eine Boran-geschützten Phosphoreinheit trägt, durchgeführt (*Schema 4.6*), allerdings auch ohne Erfolg. Es entstand ein komplexes Gemisch von Komponenten, welche nicht getrennt werden konnten.

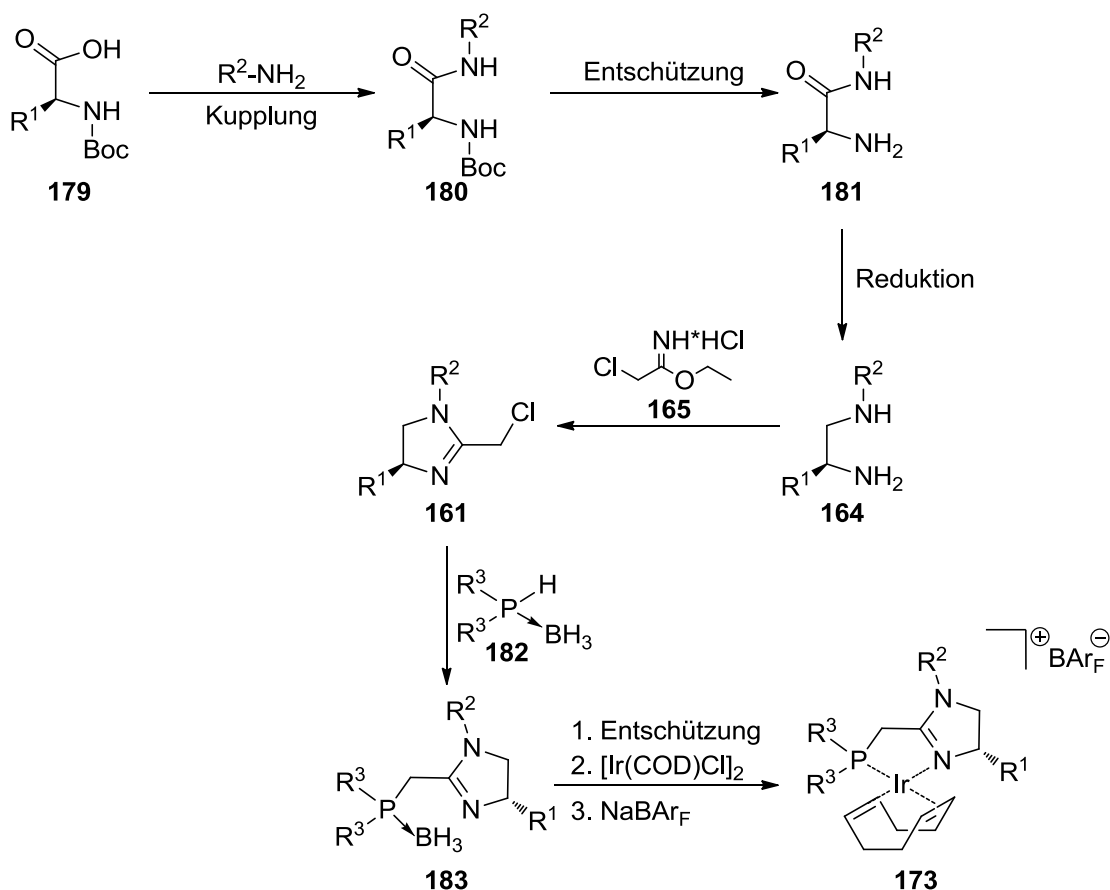


**Schema 4.6:** Cyclisierung des  $\beta$ -Hydroxyamids **177** zum Phosphin-Imidazolin **178**.

Der Schlüsselschritt war die Bildung des Chlorimidoylchlorides vor der Cyclisierung, welches extrem empfindlich auf einen nukleophilen Angriff zu sein scheint. Daher fanden vermutlich mehrere Reaktionen gleichzeitig statt und es wurde kein Produkt erhalten. Dieser Weg wurde daher nicht weiter untersucht.

### 4.3.3 Synthese der Phosphin-Imidazolin-Liganden (Methode B)

Als eine Alternative zu Route 1 (Methode A) wurde diese Route 2 (Methode 2) entwickelt (Schema 4.7).<sup>[6g,p]</sup> Ausgehend von kommerziell erhältlichen *tert*-Butoxycarbonyl (Boc) geschützten  $\alpha$ -Aminosäuren (**179**) sollte mit einem Kupplungsreagenz das entsprechende Amid (**180**) hergestellt werden. Nach entfernen der Schutzgruppe und anschließender Reduktion vom Carbonsäureamid zum Amin sollte das Diamin **164** erhalten werden. Mit dem gewünschten Diamin in den Händen sollte versucht werden, dieses anschließend mit dem entsprechenden Imidat-Salz, hier dem 2-Chloracetimidat-ethylester-dihydrochlorid (**165**), umzusetzen. Auf diesem Wege könnte man das gewünschte Imidazolin (**161**) erhalten. Die weitere Umsetzung mit dem geschützten oder ungeschützten Phosphin und die darauf folgende Komplexierung sollten eigentlich keine Probleme darstellen.

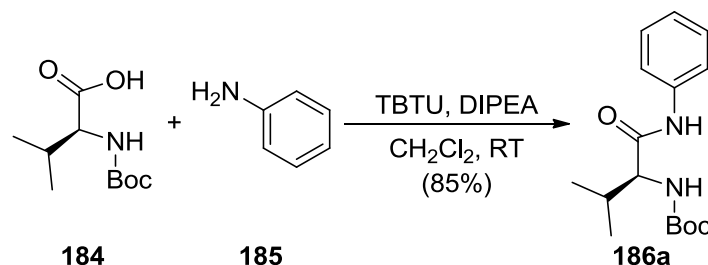


Schema 4.7: Geplante Syntheseroute 2 zum gewünschten Phosphin-Imidazolin-Iridium-Komplex **173**.

#### 4.3.3.1 Kupplung von Aminen mit Boc-geschützten Aminosäuren

Zunächst wurde die Kupplung von Boc-geschützten Aminosäuren mit verschiedenen Aminen durchgeführt. Angefangen wurde hier mit kommerziell erhältlichem Boc-L-Valin (**184**).

Dieses wurde mit dem Kupplungsreagenz *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*O*-(benzotriazol-1-yl)uronium Tetrafluorborat (TBTU), Hünig Base (*N,N*-Diisopropylethylamin, DIPEA) und dem entsprechenden Amin, hier Anilin (**185**), umgesetzt (Schema 4.8). Nach Aufarbeitung und Reinigung wurde das Produkt, das (*S*)-*tert*-Butyl-(3-methyl-1-oxo-1-(phenylamino)butan-2-yl)carbammat (**186a**) in guter Ausbeute erhalten.



Schema 4.8: Kupplung von Boc-L-Valin (**184**) mit Anilin (**185**).

Nach diesem Verfahren und ausgehend von Boc-L-Valin und Boc-L-*tert*-Leucin wurden mehrere Reaktionen durchgeführt. Als Amine wurden Anilin, Benzylamin, 3,5-Dimethoxyanilin, 2,4,6-Trimethylanilin und 1-Naphthylamin eingesetzt. Die so erhaltenen Produkte sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Es wurden sieben verschiedene Amide hergestellt, alle nach dem gleichen Verfahren und alle mit guten bis sehr guten Ausbeuten. In Klammern stehen die jeweiligen Ausbeuten.

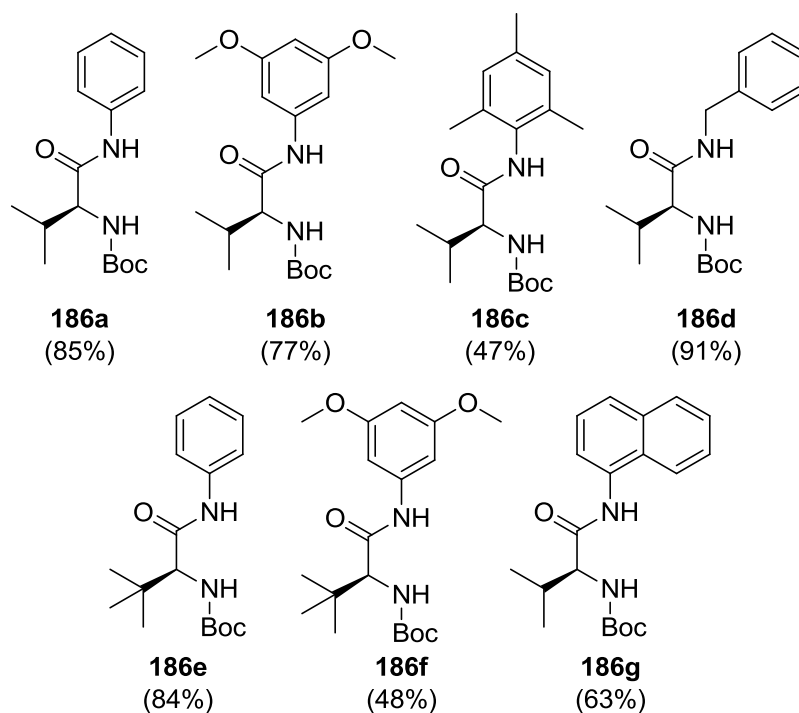
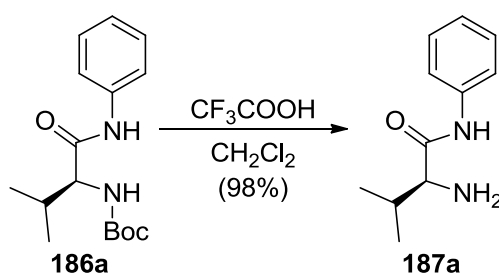


Abbildung 4.5: Die hergestellten Carbonsäureamide **186a-g**.

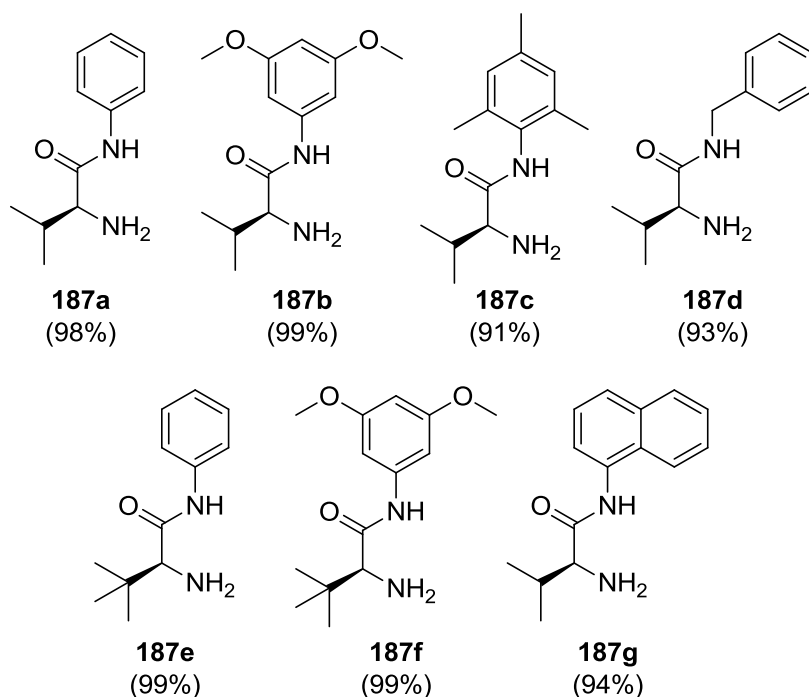
### 4.3.3.2 Entfernung der Boc-Schutzgruppe von den Carbonsäureamiden

Die saure Abspaltung der Boc-Schutzgruppe von den zuvor hergestellten Amiden **186a-g** lieferte die freien Amine **187a-g** in exzellenten Ausbeuten. Hier in *Schema 4.9* wird die Abspaltung der Schutzgruppe von **186a** mit Trifluoressigsäure (TFA) zu Amin **187a** gezeigt. Nach der Aufarbeitung wurde das Produkt, hier (*S*)-2-Amino-3-methyl-*N*-phenylbutanamide (**187a**), als farbloses Öl erhalten.



*Schema 4.9:* Saure Abspaltung der Boc-Schutzgruppe von **186a** zum Amin **187a**.

Die entstandenen Amine **187a-g** sind in *Abbildung 4.6* dargestellt. Dieses Verfahren schien für diese Substrate sehr geeignet zu sein, denn die Ausbeuten lagen jeweils über 90%. In Klammern sind jeweils die entsprechenden Ausbeuten angegeben.

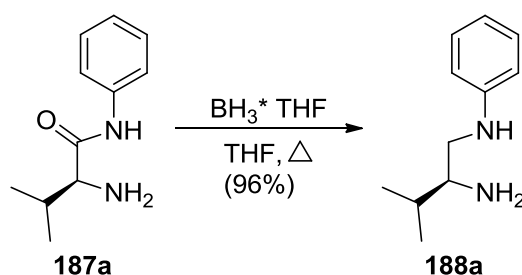


*Abbildung 4.6:* Die hergestellten freien Amine **187a-g**.



#### 4.3.3.3 Reduktion von Carbonsäureamiden zu Aminen

Um zum gewünschten Diamin zu gelangen, musste das Amid zum Amin reduziert werden. Dazu wurde dieses in trockenem THF gelöst und danach das Reduktionsmittel, der Boran-THF Komplex ( $\text{BH}_3\text{-THF}$ ), zugegeben (*Schema 4.10*). Je nach Substrat wurden 3-5 Äquivalente (eq.) des  $\text{BH}_3\text{-THF}$  Komplexes verwendet. Außerdem war die Reaktionszeit zum Teil bis zu fünf Tage lang, wobei bei Raumtemperatur gerührt und immer wieder kleine Portionen von dem  $\text{BH}_3\text{-THF}$  Komplex zugegeben wurden, bis vollständiger Umsatz erreicht war. Die Reaktionskontrolle wurde hier am schnellsten via  $^1\text{H-NMR}$  durchgeführt. Die Ausbeute im hier gezeigten Fall, der Reduktion von (*S*)-2-Amino-3-methyl-*N*-phenylbutanamide (**187a**) zu (*S*)-3-Methyl-*N*'-phenylbutan-1,2-diamin (**188a**), betrug 96%. Es entstand ein farbloses Öl, welches bei der Lagerung von  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  farblose Kristalle bildete.



*Schema 4.10: Die Reduktion vom Carbonsäureamid 187a zum Diamin 188a.*

Für diese Reduktion wurden außerdem noch andere Reduktionsmittel getestet. So wurde zum Beispiel Lithiumaluminiumhydrid ( $\text{LiAlH}_4$ ) und Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) eingesetzt. Allerdings waren unter den gleichen Bedingungen wie bei der Reduktion mit dem  $\text{BH}_3\text{-THF}$  Komplex nur mäßige Erfolge zu sehen. Die Reduktion mit DIBAL erreichte in der gleichen Zeit nur ca. 5% Umsatz und die Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  nur ca. 50% Umsatz. Somit wurde der  $\text{BH}_3\text{-THF}$  Komplex als Reduktionsmittel beibehalten.

Die weiteren zuvor hergestellten Amide **187a-g** wurden ebenfalls der Reduktion durch den  $\text{BH}_3\text{-THF}$  Komplex unterzogen. Die hergestellten Diamine **188a-g** sind in *Abbildung 4.7* dargestellt, die Ausbeuten sind jeweils in Klammern angegeben.

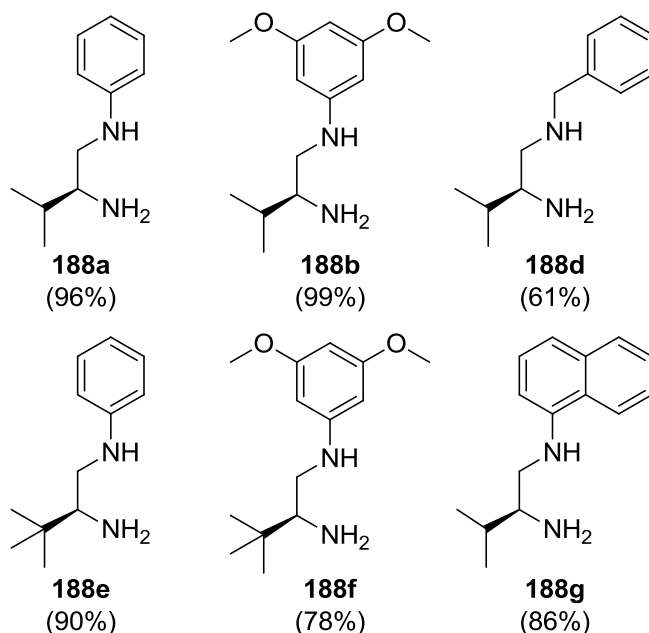


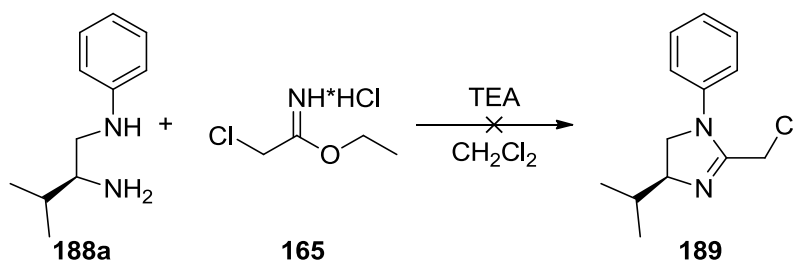
Abbildung 4.7: Hier sind die hergestellte Diamine **188a-g** gezeigt.

Die Diamine **188a-g** wurden ebenfalls in sehr guten Ausbeuten erhalten. Diamin **188d** wurde zur Reinigung einer Vakuumdestillation unterzogen, was die leicht verminderte Ausbeute erklärt. Die Diamine **188b** und **188g** wurden als leicht gelblich-braunes Öl erhalten.

Es wurde festgestellt, dass nicht alle Diamine stabil sind, sie verfärbten sich zum Teil nach einer gewissen Zeit, sogar unter Schutzgasatmosphäre, zu einem braunen Öl.

### 4.3.3.4 Bildung des Imidazolins durch Imidat-Salz

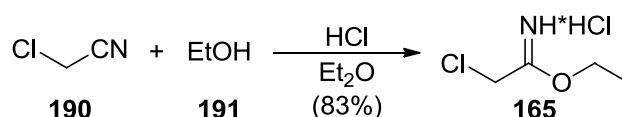
Der Ringschluss zum Imidazolin wurde entsprechend verschiedener literaturbekannter Methoden durch Reaktion des Diamins mit einem Imidat-Salz untersucht.<sup>[6p,14]</sup> Das hergestellte Diamin, hier (*S*)-3-Methyl-*N*<sup>1</sup>-phenylbutan-1,2-diamin (**188a**), wurde in Dichlormethan und Triethylamine gelöst und das Imidat-Salz, 2-Chloracetimidat-ethylester-dihydrochlorid (**165**), zugegeben (Schema 4.11). Die weiße Suspension wurde unter Rückfluss für mehrere Stunden gerührt.



Schema 4.11: Bildung des Imidazolins **189** mit Imidat-Salz **165**.

Nach der Aufarbeitung wurde allerdings jedes Mal ein braunes Öl als Rückstand isoliert. Zuerst wurde versucht das Rohprodukt durch Säulenchromatographie zu reinigen, wobei sich das Produkt jedoch zersetzte und somit keine Ausbeute erhalten wurde. Weiter wurde probiert, es durch eine Kugelrohr-Destillation zu reinigen, allerdings zersetzte sich das Produkt auch hier. Das gewünschte Produkt **189** konnte daher nicht rein erhalten werden. Diese Methode schien somit für dieses Imidat-Salz und diese Diamine nicht geeignet zu sein, weshalb nach einer weiteren Methode gesucht wurde.

Das zuvor verwendete Imidat-Salz **165** wurde wie folgt hergestellt: Chloracetonitril (**190**) wurde in Ethanol (**191**) gelöst und danach wurde langsam HCl-Gas eingeleitet (*Schema 4.12*).<sup>[15]</sup> Nach der Aufarbeitung erhielt man das Imidat-Salz **165** als weißen festen Rückstand.

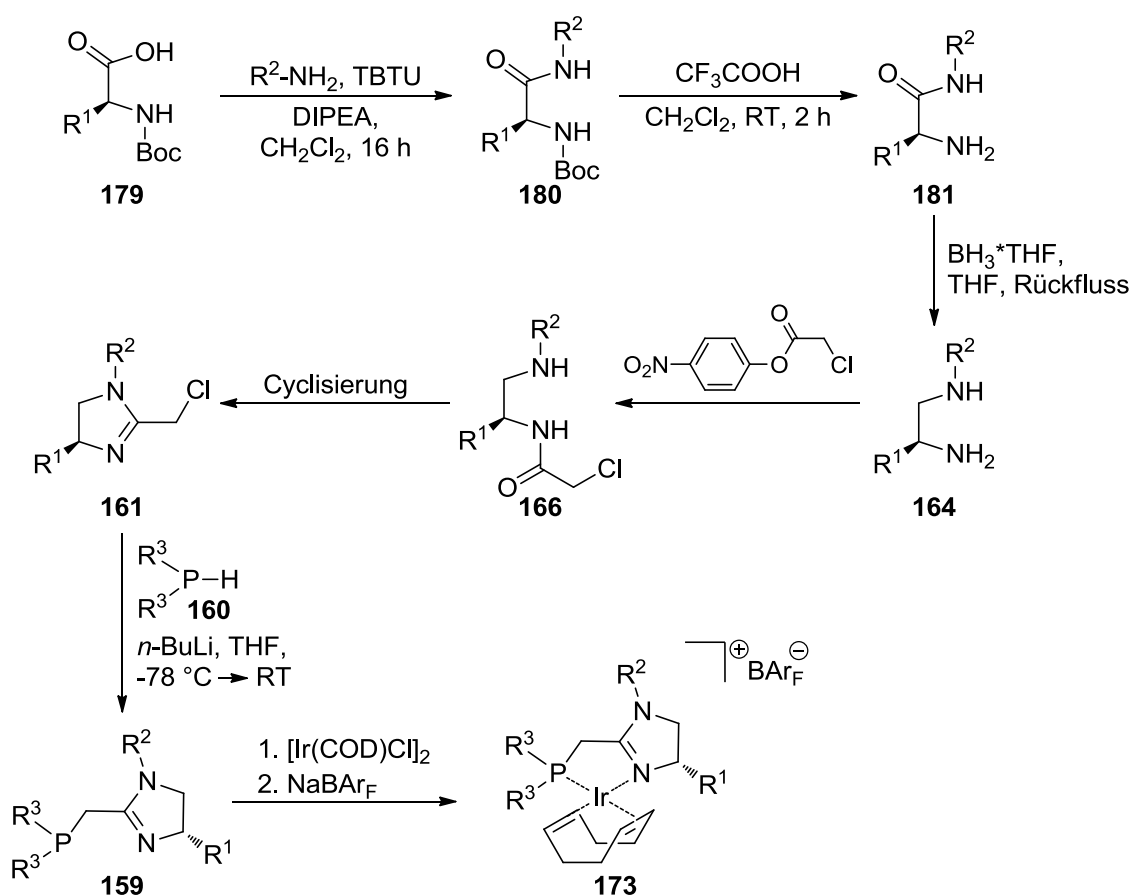


*Schema 4.12: Herstellung des Imidat-Salzes 165.*

## 4.3.4 Synthese der Phosphin-Imidazolin-Liganden (Methode C)

Nachdem die zuvor untersuchten Syntheserouten nicht zum gewünschten Erfolg geführt hatten, sollte Route 2 (Methode B), welche bis auf den Cyclisierungsschritt vielversprechend erschien, modifiziert werden. Einige Literaturbeispiele zeigten Möglichkeiten auf, diesen problematischen Schritt zu optimieren.<sup>[16]</sup>

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde diese neue Syntheseroute entwickelt. Sie entsprach in fünf Schritten der Route 2, allerdings wurde versucht, die Cyclisierung mit einer Methode nach *Perillo*<sup>[16a]</sup> und *Orelli*<sup>[16b]</sup> zu realisieren (Schema 4.13).

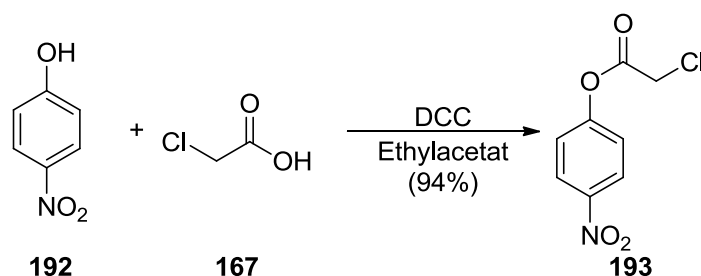


Schema 4.13: Syntheseroute 3 zum gewünschten Phosphin-Imidazolin-Iridium-Komplex 173.

Die ersten Schritte in dieser Syntheseroute waren, wie schon zuvor in Abschnitt 4.3.3 besprochen, zuerst die Kupplung, saure Entschützung und Reduktion zum gewünschten Diamin. Die nächsten Schritte, die Reaktion mit Chloressigsäure zum Amid und anschließende Cyclisierung werden in diesem Abschnitt beschrieben.

#### 4.3.4.1 Herstellung des 4-Nitrophenyl-2-chloracetat

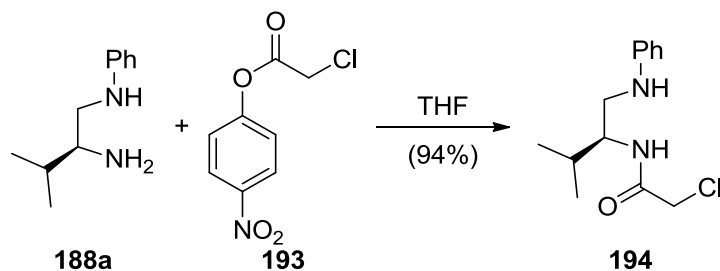
Um die gewünschte Cyclisierung durchzuführen, musste zuerst das *p*-Nitrophenyl-2-chloracetat (**193**) hergestellt werden; dieses sollte durch eine Veresterung von *p*-Nitrophenol (**192**) mit Chloressigsäure (**167**) hergestellt werden. Dazu wurde die Chloressigsäure (**167**) in Ethylacetat gelöst, das *p*-Nitrophenol (**192**) bei 0 °C zugegeben und zuletzt das Kupplungsreagenz *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC). Nach mehreren Stunden und nochmaliger Zugabe von DCC wurde das gewünschte Produkt mit Ausbeuten von bis zu 94% erhalten (Schema 4.14).<sup>[17]</sup>



Schema 4.14: Herstellung von 4-Nitrophenyl-2-chloracetat (**193**).

#### 4.3.4.2 Herstellung von 2-Chloracetamiden aus Diaminen

Damit die Imidazoline erhalten werden konnten, musste man die hergestellten Diamine zuerst mit 2-Chloracetat **193** umsetzen und die erhaltenen Amide dann in einer Cyclokondensation zum Imidazolin cyclisieren. Es wurde nun das zuvor hergestellte *p*-Nitrophenyl-2-chloracetat (**193**) mit dem Diamin **188a** zum gewünschten Produkt **194** umgesetzt (Schema 4.15).<sup>[16a]</sup>



Schema 4.15: Herstellung von 2-Chloracetamid **194** aus Diamin **188a**.

Das Diamin, hier das (*S*)-3-Methyl-*N'*-phenylbutan-1,2-diamin (**188a**), wurde in THF gelöst und das *p*-Nitrophenyl-2-chloracetat (**193**) wurde in kleinen Portionen zugegeben. Die Aufarbeitung dieses Schrittes gestaltete sich schwierig. Das THF wurde zuerst entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Es wurde so lange gewaschen, bis die Wasserphase farblos war. Als

Nebenprodukt entstand das *p*-Nitrophenolat-Ion, welches gelb und wasserlöslich ist. Somit konnte es durch leicht basische Extraktion vom gewünschten Produkt entfernt werden. Die Ausbeute des (*S*)-2-Chlor-*N*-(3-methyl-1-(phenylamino)butan-2-yl)acetamid (**194**) betrug 94%.

Die zuvor hergestellten Diamine **188a**, **188e** und **188f** wurden dem gleichen Verfahren unterzogen und die 2-Chloracetamide **194**, **195** und **196** wurden mit sehr guten Ausbeuten erhalten (Abbildung 4.8). Die Ausbeuten sind in Klammer angegeben.

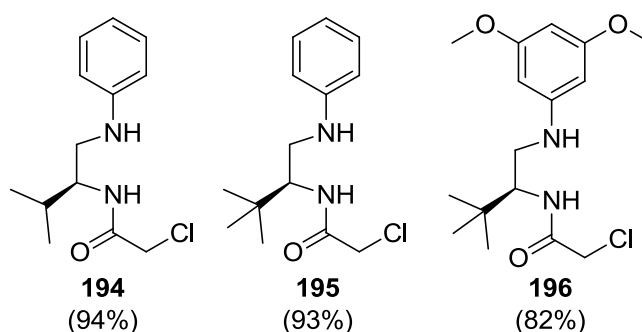


Abbildung 4.8: Hergestellte 2-Chloracetamide **194-196**.

### 4.3.4.3 Cyclisierung von 2-Chloracetamiden zum Imidazolin durch PPE-Lösung

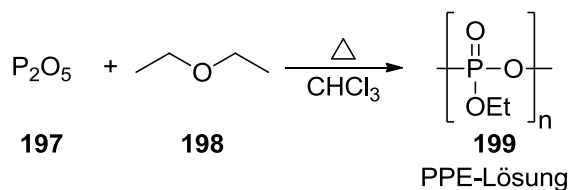
Der Schlüsselschritt dieser Syntheseroute war die Cyclisierung zum Imidazolin. Es wurden mehrere Versuche unternommen, um die optimalen Bedingungen zu finden.

Unter anderem wurde versucht die Cyclokondensation in konzentrierter Essigsäure durch zu führen, allerdings ohne Erfolg.

Weiter wurde versucht das 2-Chloracetamid in verschiedenen Polyphosphorsäureestern zu cyclisieren. In den Vorschriften nach *Perillo*<sup>[16a]</sup> und *Orelli*<sup>[16b]</sup> wurden Trimethylsilylpolyposphat (PPSE)- oder Polyphosphatester (PPE)-Lösungen verwendet. Je nach Substrat mussten die geeigneten Bedingungen gefunden werden, so wurde zum Beispiel bei verschiedenen Temperaturen gerührt oder die Reaktion in der Mikrowelle durchgeführt. Dabei wurden ebenfalls verschiedene Leistungen und Temperaturen bei unterschiedlichen Zeiten getestet.

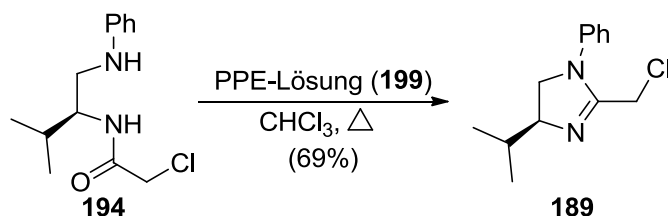
Zur Synthese der benötigten PPE-Lösung (**199**) wurde Phosphorpentoxid (**197**) mit Diethylether (**198**) und Chloroform versetzt und unter Rückfluss gerührt, bis aus der weißen Suspension eine klare farblose Lösung wurde (Schema 4.16).<sup>[18]</sup> Diese Lösung wurde direkt so

eingesetzt. Sie ist bei einer Lagerung von  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  einige Wochen haltbar. Das PPSE hingegen war kommerziell erhältlich.



Schema 4.16: Die Herstellung von der PPE-Lösung 199.

Nach mehreren erfolglosen Versuchen unter Verwendung der PPSE-Lösung in der Mikrowelle wurde die PPE-Lösung getestet. Dabei wurde zunächst (*S*)-2-Chlor-*N*-(3-methyl-1-(phenylamino)butan-2-yl)acetamid (**194**) in der PPE-Lösung für mehrere Stunden unter Rückfluss gerührt (Schema 4.17). Der Reaktionsverlauf konnte nur schwierig kontrolliert werden, da sich im Reaktionsmedium ein Polymer befand.



Schema 4.17: Cyclisierung zum Imidazolin **189** durch die PPE-Lösung (**199**).

Nach mehreren Versuchen wurde eine erfolgreiche Methode gefunden, die 2-Chlormethyl-4,5-dihydroimidazole in guter Reinheit zu erhalten. Die erhaltenen Ausbeuten schwankten sehr stark mit der Qualität der PPE-Lösung. In Abbildung 4.9 sind die hier hergestellten 2-Chlormethyl-4,5-dihydroimidazole **189**, **200** und **201** gezeigt. In Klammern sind die jeweiligen Ausbeuten angegeben. Außerdem wurde festgestellt, dass die hergestellten 2-Chlormethyl-4,5-dihydroimidazole nicht stabil waren, auch unter Schutzgasatmosphäre verfärbten sie sich innert weniger Stunden von farblos über gelb nach braun. Daher wurden die Produkte **189**, **200** und **201** direkt im nächsten Schritt, ohne weitere Reinigung, eingesetzt.

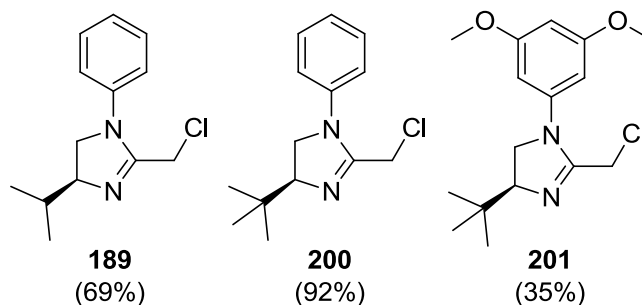


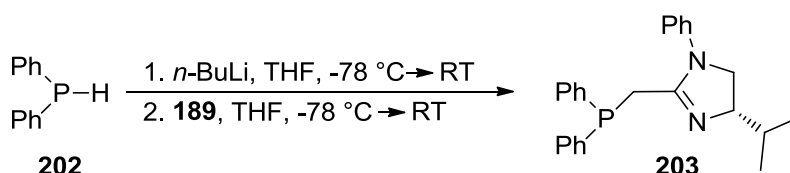
Abbildung 4.9: Hergestellte 2-Chlor-Imidazoline **189**, **200**, **201**.

### 4.3.4.4 Herstellung der Imidazolin-P,N-Liganden und deren Iridium-Komplexe

Wie zuvor erwähnt wurden die hergestellten 2-Chlorimidazoline aufgrund ihrer geringen Stabilität direkt, ohne weitere Reinigung, im nächsten Schritt eingesetzt und zum P,N-Liganden überführt.

Die gewünschte Kupplung wurde unter den bekannten Bedingungen durchgeführt.<sup>[12,19]</sup> Es wurden verschiedene Phosphine verwendet, Diphenylphosphin, Di-*tert*-butylphosphin und Dicyclohexylphosphin. Zuerst wurden die Phosphine in THF gelöst, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und durch langsame Zugabe einer *n*-BuLi-Lösung deprotoniert. Die Reaktionslösung wurde für einige Zeit gerührt, bevor die verschiedenen 2-Chlorimidazoline zugegeben wurden.

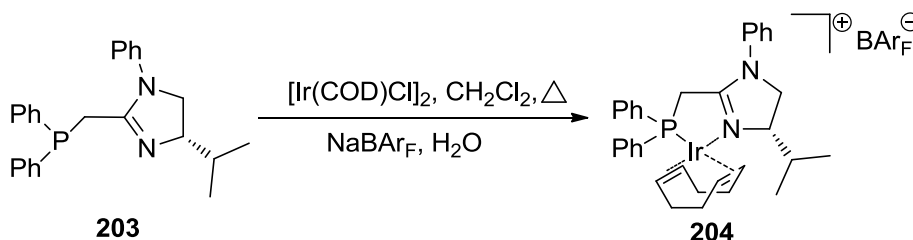
In dem hier gezeigten Beispiel (*Schema 4.18*), wurde Diphenylphosphin (**202**) und (*S*)-2-(Chlormethyl)-4-isopropyl-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**189**) verwendet.



*Schema 4.18: Herstellung des Phosphin-Imidazolin-Liganden 203.*

Auch der Ligand wurde direkt weiter zum Iridium-Komplex umgesetzt. Dazu wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung wurde Iridium-(cyclooctadien)chlor-Dimer ( $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ) zugegeben. Danach wurde die rote Reaktionslösung mit Wasser und Natrium-tetrakis[(3,5-bistrifluormethyl)-phenyl]borat ( $\text{NaBAR}_{\text{F}}$ ) versetzt.<sup>[20]</sup> Nach kräftigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet und gereinigt.

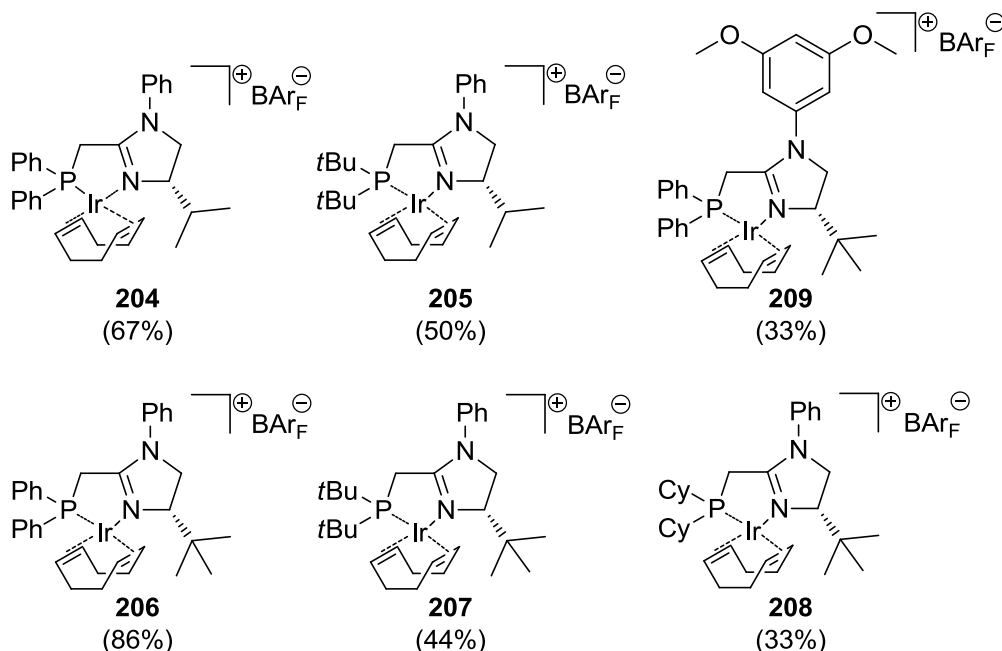
Gemäss *Schema 4.19* wurde das (*S*)-2-((Diphenylphosphino)methyl)-4-isopropyl-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**203**) zu dem Iridium-Komplex **204** umgesetzt.



*Schema 4.19: Herstellung des Phosphin-Imidazolin-Iridium-Komplexes 204.*



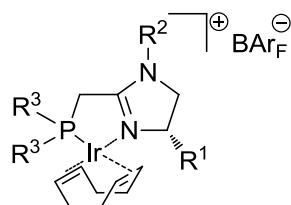
Die nach diesem Verfahren hergestellten Iridium-Komplexe **204-209** sind in *Abbildung 4.10* dargestellt. Die Ausbeuten, welche sich auf die letzten beiden Reaktionsschritte beziehen und jeweils in Klammern angegeben sind, lagen zwischen 33-86%.



**Abbildung 4.10:** Hergestellte Phosphin-Imidazolin-Iridium-Komplexe **204-209**.

Die hergestellten Iridium-Komplexe **204-209** zeigten sich ebenfalls als nicht sehr stabil, sie verfärbten sich auch innerhalb weniger Tage von einem roten zu einem braunen Feststoff. Im Anschluss an ihre Synthese wurden die neu hergestellten Komplexe in der Hydrierung verschiedener Substrate eingesetzt. Die Komplexe wurden aufgrund ihrer geringen Stabilität in unterschiedlicher Reinheit eingesetzt.

Die chemischen Verschiebungen in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der hergestellten neuen Imidazolin-Iridium-Komplexe **204-209** sind in *Tabelle 4.2* aufgelistet:



**Tabelle 4.2:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Phosphin-Imidazolin-Iridium-Komplexe **194-199**.

Eintrag	Komplex	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$^{31}\text{P}$ [ppm] <sup>a)</sup>
1	<b>204</b>	<i>i</i> Pr	Ph	Ph	27.7
2	<b>205</b>	<i>i</i> Pr	Ph	<i>t</i> Bu	52.7
3	<b>206</b>	<i>t</i> Bu	Ph	Ph	32.8
4	<b>207</b>	<i>t</i> Bu	Ph	<i>t</i> Bu	47.4
5	<b>208</b>	<i>t</i> Bu	Ph	Cy	31.2
6	<b>209</b>	<i>t</i> Bu	3,5-Dimethoxyphenyl	Ph	32.8

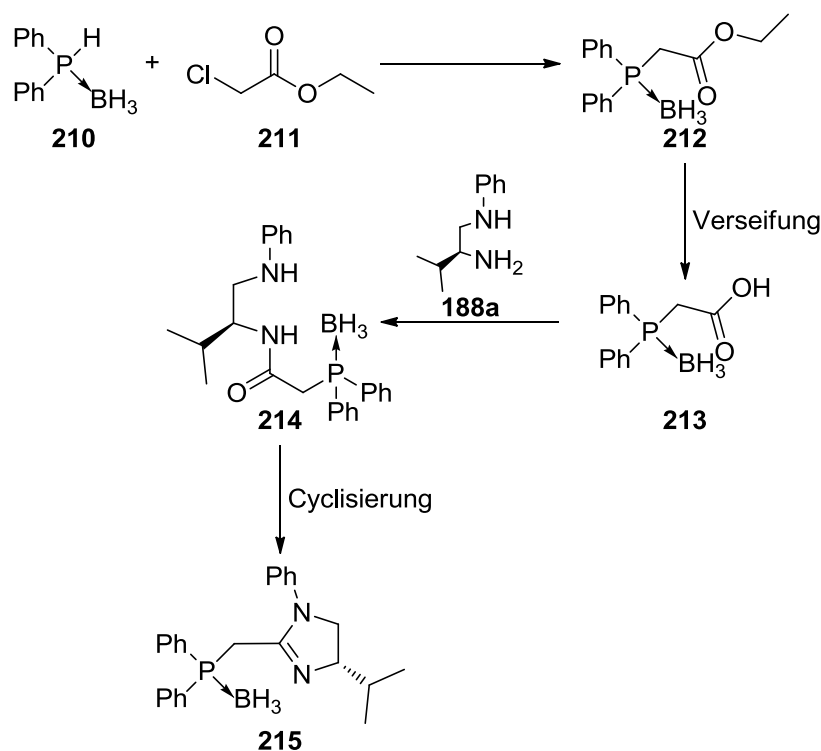
a) NMR-Messung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 162 MHz.

Die chemischen Verschiebungen zeigten jeweils die elektronischen Einflüsse der verschiedenen chiralen Imidazoline und der verwendeten Phosphine. Die Signale lagen zwischen 27.7 ppm und 52.7 ppm. Die *tert*-Butylphosphine lagen bei 47.4 ppm bzw. 52.7 ppm, und die restlichen bei 27.7 ppm, 31.2 ppm und 32.8 ppm relativ nahe bei einander. Die elektronischen Eigenschaften der Substituenten R<sup>1</sup> variierten aufgrund der Verwendung von *iso*-Propyl und *tert*-Butyl nur sehr gering. Auch wurde der Substituent R<sup>2</sup> nur in einem Fall von Phenyl zu 3,5-Dimethoxyphenyl geändert. In diesem Fall war für die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR kein elektronischer Einfluss der Dimethoxy-Gruppe gegenüber der Phenyl-Gruppe zu erkennen (vgl. Eintrag 3 und 6).

### 4.3.5 Synthese der Phosphin-Imidazolin-Liganden (Methode D)

Obwohl mit der zuvor beschriebenen Methode eine Syntheseroute zu den gewünschten Katalysatoren gefunden wurde, stellte die darin beschriebene Zwischenstufe des 2-Chlorimidazolins, aufgrund dessen geringer Stabilität, einen gewissen Nachteil dar. Daher sollte weiter ein Weg gefunden werden, um diese Stufe in der Synthese zu umgehen. Nachdem die Synthese bis zum Diamin sehr gute Ergebnisse geliefert hatte, probierte man die folgenden Schritte (*Schema 4.20*).

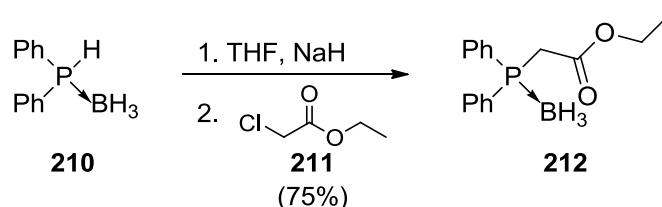
Es wurde nun von der anderen Seite, der Phosphin-Einheit, begonnen. Durch Umsetzung des Boran-geschützten Diphenylphosphins (**210**) mit Chloressigsäureethylester (**211**) zu dem Boran-geschützten 2-(Diphenylphosphino)-essigsäureethylester (**212**) und anschließender Hydrolyse zur freien Carbonsäure **213** sollte die Chloridfunktion schon früh in der Synthese zur Phosphin-Einheit umgesetzt werden. Was nun das eventuelle Problem darstellte, war die Cyclisierung zum Imidazolin. Die Cyclokondensation in einer PPE-Lösung wurde zuvor erfolgreich durchgeführt. Es stellte sich die Frage, ob dies mit der Boran-geschützten Phosphin-Einheit genauso gut funktioniert. Diese Route war insgesamt etwas länger, allerdings sollte die Vermeidung der instabilen 2-Chlorimidazolin-Zwischenstufe zu einer besseren Handhabung und somit zu einer erhöhten Gesamtausbeute führen.



*Schema 4.20: Geplante Syntheseroute 4 zum gewünschten Phosphin-Imidazolin-Liganden 215.*

### 4.3.5.1 Synthese von 2-(Diphenylphosphino)essigsäureethylester

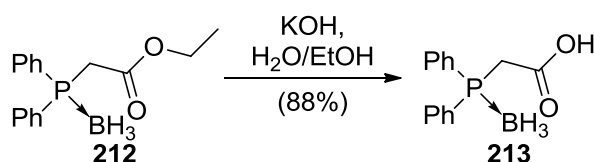
Das Boran-geschützte Diphenylphosphin (**210**)<sup>[21]</sup> wurde mit Natriumhydrid deprotoniert und anschließend mit Chloressigsäureethylester (**211**) umgesetzt (Schema 4.21). Nach Aufarbeitung und Reinigung wurde das Boran-geschützte 2-(Diphenylphosphino)essigsäureethylester (**212**) als farbloses Öl mit 75% Ausbeute erhalten.



Schema 4.21: Herstellung von Boran-geschütztem 2-(Diphenylphosphino)essigsäureethylester **212**.

### 4.3.5.2 Synthese von 2-(Diphenylphosphino)essigsäure

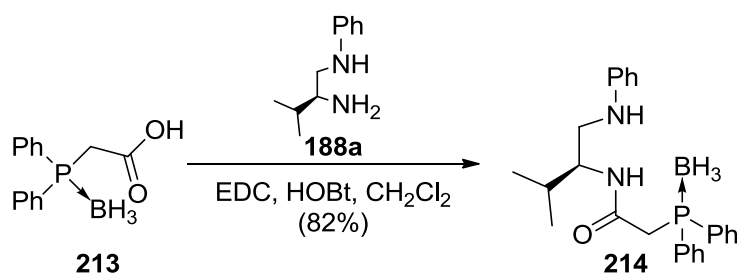
Im nächsten Schritt wurde der Boran-geschützte 2-(Diphenylphosphino)essigsäureethylester (**212**) in einer Kaliumhydroxid-Lösung aus Wasser und Ethanol hydrolysiert (Schema 4.22).<sup>[21a]</sup> Nach Aufarbeitung wurde die Carbonsäure **213** als ein farbloser Feststoff isoliert.



Schema 4.22: Herstellung von Boran-geschütztem 2-(Diphenylphosphino)essigsäure **213**.

### 4.3.5.3 Synthese von 2-(Diphenylphosphino)acetamid

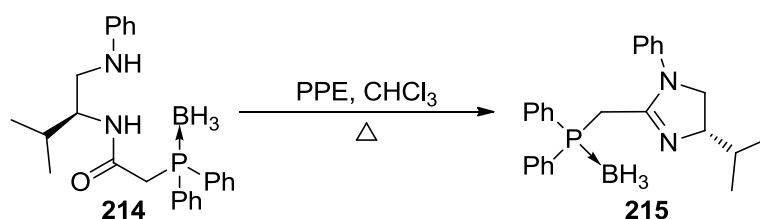
Nachdem die in Abschnitt 4.3.3 beschriebene Synthese zum Diamin **188a** erfolgreich durchgeführt worden war, wurde dieses mit der Carbonsäure **213** umgesetzt. Dazu wurde die Boran-geschützte 2-(Diphenylphosphino)essigsäure (**213**) in Dichlormethan gelöst, mit 1-Hydroxybenzotriazol (HOBt) und *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N*'-ethyl-carbodiimidhydrochlorid (EDC) als Kupplungsreagenzien versetzt und zuletzt das (*S*)-3-Methyl-*N*'-phenylbutan-1,2-diamin (**188a**) zugegeben (Schema 4.23).<sup>[22]</sup> Nach Aufarbeitung und Reinigung wurde das Boran-geschützte (*S*)-2-(Diphenylphosphino)-*N*-(3-methyl-1-(phenylamino)butan-2-yl)acetamid (**214**) als farbloser Feststoff erhalten. Die Ausbeute für diesen Schritt lag bei 82%.



**Schema 4.23:** Herstellung von Boran-geschütztem (*S*)-2-(Diphenylphosphino)-*N*-(3-methyl-1-(phenylamino)butan-2-yl)acetamid (**214**).

#### 4.3.5.4 Cyclisierung von 2-Phosphinoacetamiden zum Phosphin-Imidazolin-Liganden

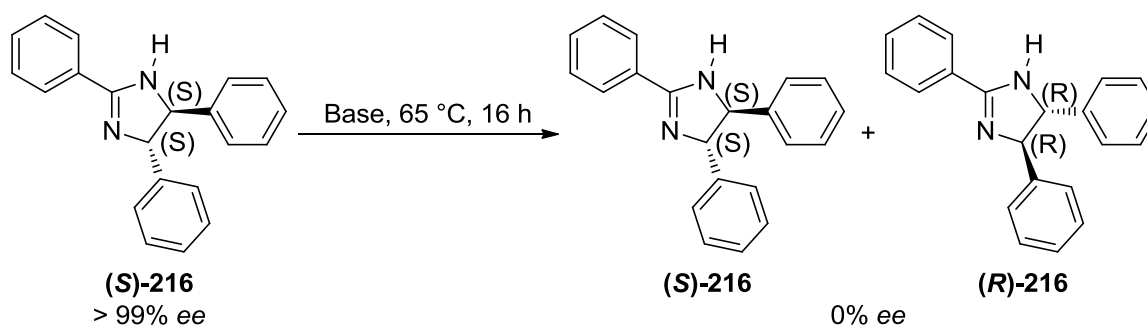
Wie schon unter Abschnitt 4.3.4.3 beschrieben, wurde nun versucht, das Boran-geschützte Diphenylphosphino-acetamid **214**, unter den gleichen Bedingungen zum gewünschten Imidazolin umzusetzen. Dazu wurde (*S*)-2-(Diphenylphosphino)-*N*-(3-methyl-1-(phenylamino)butan-2-yl)acetamid (**214**) in der PPE-Lösung für mehrere Tage unter Rückfluss gerührt (Schema 4.24).<sup>[18]</sup> Jedoch konnte auch nach Reinigung durch Säulenchromatographie kein reines Produkt erhalten werden. NMR und ESI-MS Analysen zeigten, dass sich das Produkt oder eine Produkt-ähnliche Substanz gebildet hatte, aber sie zeigten auch, dass noch ein anderes oder mehrere andere Produkte entstanden waren, die man nicht voneinander trennen konnte. Somit stellte diese Syntheseroute keine Optimierung dar und wurde nicht weiter verfolgt.



**Schema 4.24:** Herstellung von Boran-geschütztem Phosphin-Imidazolin-Liganden (**215**).

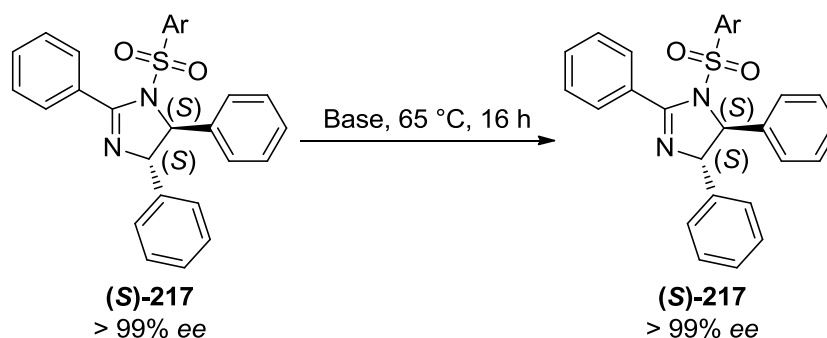
## 4.4 Synthese der Phosphin-Sulfonyl-Imidazolin-Liganden

Parallel zu dieser Arbeit wurden die Eigenschaften verschiedener Imidazolin-Liganden auch von C. A. Busacca untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass Biphenylimidazolin-Liganden (BIPI-Liganden) ((*S*)-**216**) in Gegenwart von verschiedenen starken Basen racemisieren können (Schema 4.25).<sup>[23]</sup>



Schema 4.25: Literaturbekannte Racemisierung des chiralen Imidazolins (*S*)-**216**.

Bei genaueren Untersuchungen ihrer Eigenschaften wurde festgestellt, dass *N*-substituierte Imidazoline unter den identischen Bedingungen keine Racemisierung zeigten, auch wenn elektronenziehende *N*-Substituenten verwendet wurden. Als besonders interessante Imidazoline fielen dabei die Sulfonamide (*S*)-**217** auf (Schema 4.26).



Schema 4.26: Keine Racemisierung des chiralen *N*-Sulfonyl-Imidazolins (*S*)-**217**.

*N*-Sulfonylimidazoline sind bisher kaum untersucht. Es gibt nur wenige Beispiele, bei denen *N*-Sulfonylimidazoline hergestellt und verwendet wurden.<sup>[6m,24]</sup> Wegen der elektronischen Akzeptoreigenschaften der Sulfonylgruppe erwartete man andere Eigenschaften für diese Liganden im Vergleich zu den alkyl- oder aryl-substituierten Imidazolin-Liganden.

Aufgrund dieser Erkenntnisse sollten nun ebenfalls Katalysatoren der Struktur **218** hergestellt werden, die auf Sulfonylimidazolin-Liganden basieren (Abbildung 4.11).

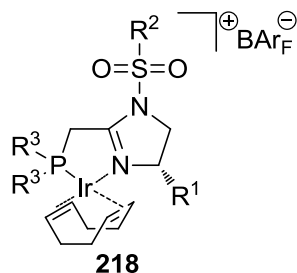
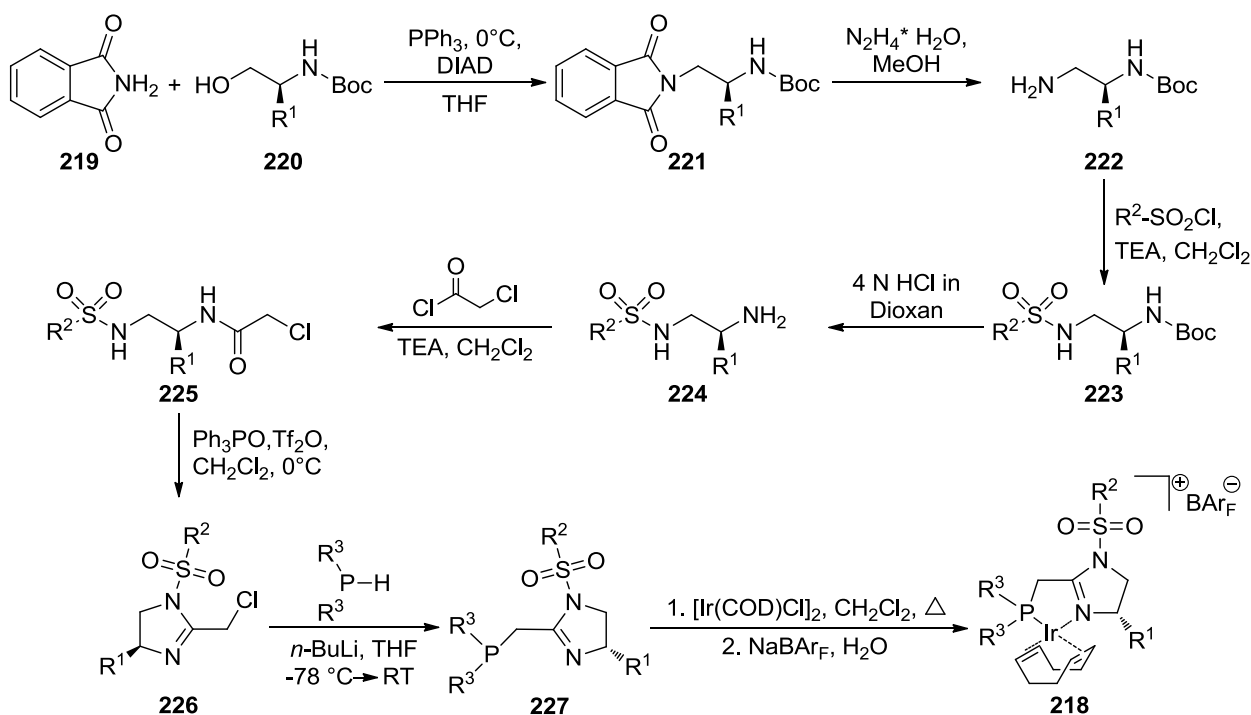


Abbildung 4.11: N-Sulfonyl-Imidazolin Komplexstruktur **218**.

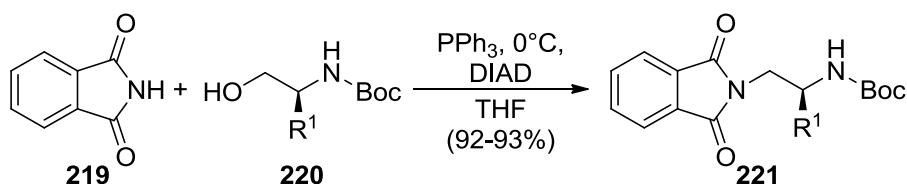
Um die gewünschte neue Sulfonylimidazolin-Komplexstruktur **218** zu erhalten, wurde eine neue Syntheseroute entwickelt (Schema 4.27). Von N-Boc-Aminoalkoholen **220** ausgehend, wird in einer Mitsunobu-Version der Gabriel Synthese in zwei Schritten das Diamin **222** hergestellt.<sup>[25]</sup> Danach wird das Diamin **222** mit verschiedenen Sulfonylchloriden zu den Sulfonamiden **223** umgesetzt. Abspalten der Boc-Schutzgruppe und anschließende Kupplung mit dem Chloracetylchlorid führt zu den 2-Chloracetamiden **225**. Danach folgt die Cyclisierung zum Sulfonylimidazolin **226** nach einer von J. W. Kelly und S.-L. You entwickelten Methode.<sup>[26]</sup> Am Schluss wird die Phosphor-Einheit eingeführt und die Phosphin-Sulfonyl-Imidazolin-Liganden **227** mit dem  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  komplexiert.



Schema 4.27: Geplante Syntheseroute zur Herstellung der Phosphin-Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplexe.

### 4.4.1 Herstellung der chiralen Boc-geschützten Diamine

Der erste Schritt der neuen Syntheseroute war eine Mitsunobu-Version der Gabriel-Synthese.<sup>[25]</sup> Die schon bekannte Reaktion konnte ohne Probleme durchgeführt werden. Ausgehend von den Boc-geschützten Aminoalkoholen **220**, *N*-Boc-L-Valinol bzw. *N*-Boc-L-*tert*-Leucinol, wurde unter Mitsunobu-Reaktionsbedingungen das Phthalimid (**219**), Triphenylphosphin (PPh<sub>3</sub>) und Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) eingesetzt. Dies führte zum gewünschten Produkt **221**, welcher als farbloser Feststoff erhalten wurde (Schema 4.28).



Schema 4.28: Umsetzung von Phthalimid (**219**) mit Boc-geschütztem Aminoalkohol **220**.

Ausgehend von *N*-Boc-L-Valinol und *N*-Boc-L-*tert*-Leucinol wurden die beiden *N*-Alkylphthalimide **228** und **229** in sehr guten Ausbeuten erhalten (Abbildung 4.12). In Klammern sind jeweils die Ausbeuten angegeben.

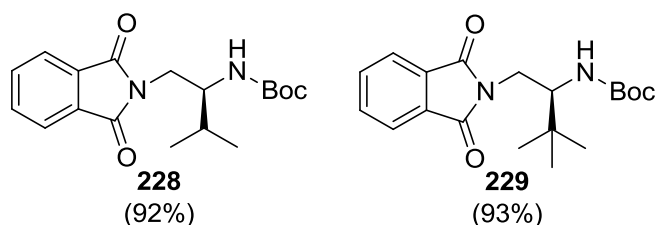
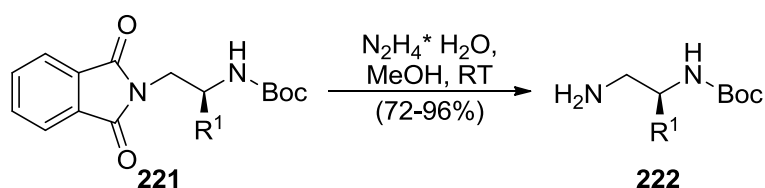


Abbildung 4.12: Die hergestellten *N*-Alkylphthalimide **228** und **229**.

Als nächster Schritt erfolgte die Hydrazinolyse. Dabei wurden die *N*-Alkylphthalimide **221** mit Hydrazin-Monohydrat zu den freien Aminen umgesetzt (Schema 4.29).<sup>[25]</sup> Die *N*-Alkylphthalimide **221** wurden dafür in Methanol gelöst und mit Hydrazin-Monohydrat versetzt. Dabei entstanden die Diamine **222** in Ausbeuten von 72-96%.



Schema 4.29: Hydrazinolyse von *N*-Alkylphthalimid **221** zu dem Diamin **222**.



Nach dieser Methode wurden auch die *N*-Alkylphthalimide **228** und **229** umgesetzt. Dabei wurde das (*S*)-*tert*-Butyl-(1-amino-3-methylbutan-2-yl)carbammat (**230**) und das (*S*)-*tert*-Butyl-(1-amino-3,3-dimethylbutan-2-yl)carbammat (**231**) hergestellt (Abbildung 4.12). Die jeweiligen Ausbeuten sind in Klammern angegeben. Bei Diamin **230** waren es sehr gute 96%, und bei dem Diamin **231** war die Ausbeute bei noch nicht optimierten Bedingungen 72%.

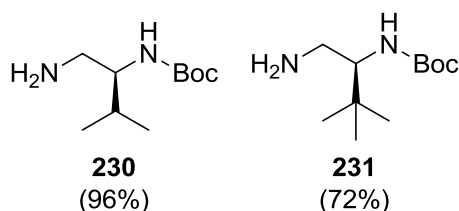
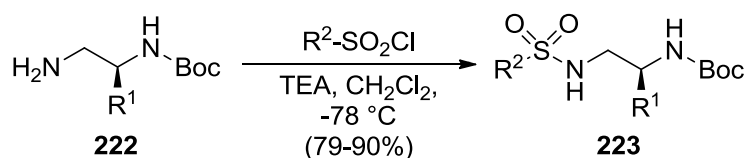


Abbildung 4.12: Die hergestellten Diaminen **230** und **231**.

#### 4.4.2 Herstellung von Sulfonylamiden aus chiralen Diaminen

Als nächstes wurde die Sulfonyl-Gruppe eingeführt. Dazu wurden die zuvor hergestellten Diamine in Dichlormethan gelöst, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit dem entsprechenden Sulfonylchlorid und Triethylamin versetzt (Schema 4.30).<sup>[25a]</sup> Nach mehreren Stunden Rühren wurden nach Aufarbeitung und Reinigung die gewünschten Sulfonylamide **223** erhalten.



Schema 4.30: Die Herstellung von Sulfonamiden **223** aus Diamin **222**.

Als Sulfonylchloride wurden zum einen das Benzensulfonylchlorid und zum anderen das Methansulfonylchlorid verwendet. Dabei entstanden die drei Sulfonamide **232-234** (Abbildung 4.13). Die jeweiligen Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

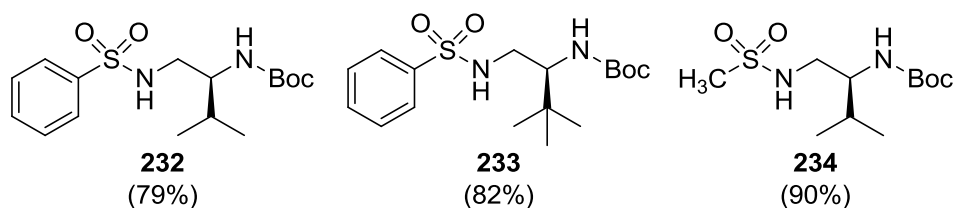
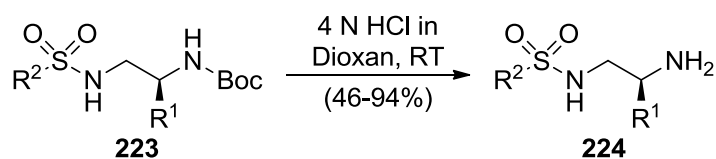


Abbildung 4.13: Die hergestellten Boc-geschützten Sulfonamide **232-234**.

### 4.4.3 Abspaltung der Boc-Schutzgruppe von Sulfonamiden

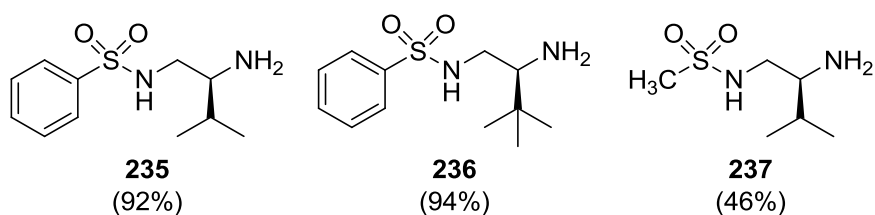
Der nächste Schritt war die Abspaltung der Boc-Schutzgruppe. Zunächst wurde die gleiche Methode versucht, wie sie schon in Abschnitt 4.3.3.2 beschrieben wurde. Allerdings war hier der Versuch mit Trifluoressigsäure nicht erfolgreich und so wurde hier die Abspaltung der Schutzgruppe mit 4 N HCl-Lösung in Dioxan durchgeführt (*Schema 4.31*). Das Sulfonylamid **223** wurde direkt in der 4 N HCl-Lösung gelöst und für mehrere Stunden bei RT gerührt.



*Schema 4.31: Saure Abspaltung der Boc-Schutzgruppe zum Amin 224.*

Als Aufarbeitung wurde zuerst das Lösungsmittel entfernt, so dass ein farbloser fester Rückstand entstand. Dieser Rückstand war das Ammonium-Salz des gewünschten Produkts und musste durch basische Extraktion zum freien Amin **224** umgewandelt werden.

Nach dieser Methode wurden die drei Amine **235-237** hergestellt (*Abbildung 4.14*). Die Ausbeuten sind in Klammern angegeben. Das (*S*)-*N*-(2-Amino-3-methylbutyl)-methanesulfonamid (**237**) wurde in einer etwas geringeren Ausbeute und als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

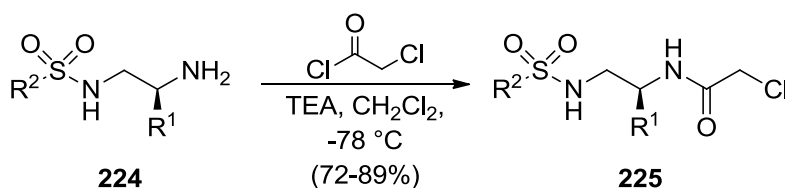


*Abbildung 4.14: Die hergestellten Amine 235-237.*

### 4.4.4 Herstellung von 2-Chloracetamiden aus Sulfonamiden

Der nächste Schritt war die Herstellung der 2-Chloracetamide. Die Reaktionsbedingungen waren genau die gleichen wie bei der Herstellung der Sulfonylamiden, welche in Abschnitt 4.4.2 beschrieben wurde. Das Amin **224** wurde in Dichlormethan gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Dazu wurden nacheinander 2-Chloracetylchlorid und Triethylamin (TEA) zugegeben

(Schema 4.32). Nach Aufarbeitung und Reinigung wurde das 2-Chloracetamide **225** als farbloser Feststoff erhalten.



Schema 4.32: Herstellung von 2-Chlor-Sulfonylacetamid **225**.

Nach demselben Verfahren wurden die zuvor hergestellten Amine **235-237** zu den 2-Chloracetamiden **238-240** umgesetzt (Abbildung 4.15). Die Ausbeuten sind jeweils in Klammern angegeben.

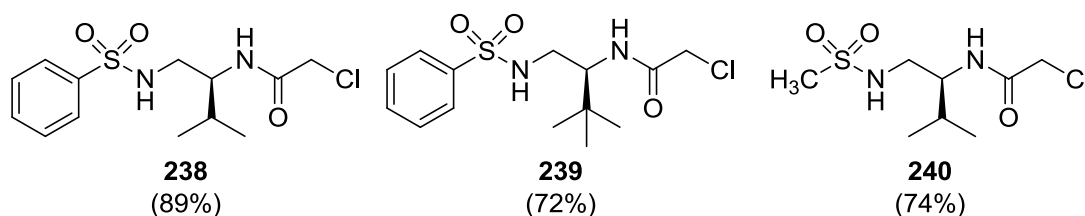
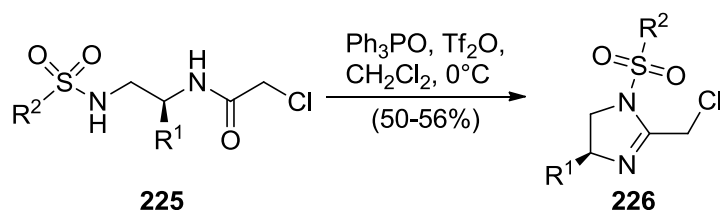


Abbildung 4.15: Die hergestellten 2-Chlor-Sulfonylacetamide **238-240**.

#### 4.4.5 Cyclisierung zu den Sulfonylimidazolin

Der Schlüsselschritt dieser Syntheseroute war ebenfalls die Cyclisierung zur Imidazolin-Einheit. Mit den 2-Chlor-sulfonylacetamiden **225** wurde zunächst versucht, die Cyclisierung, wie schon in Abschnitt 4.3.5.4 beschrieben, in der PPE-Lösung durch zu führen, dabei wurde allerdings kein Umsatz zum Produkt festgestellt. Daher wurde nach einer anderen Methode gesucht. Es wurde eine Methode gefunden, die nach *Kelly-You's* Imidazolin-Bildungsverfahren funktionieren sollte (Schema 4.33).<sup>[26]</sup> Die Reaktion hatte als Zwischenprodukt das *Hendrickson's* Reagenz ( $\text{PhP}^+\text{O}^+\text{PPh}_3$ )( $\text{OTf}$ )<sub>2</sub>, welches *in situ* aus Triphenylphosphinoxid ( $\text{O=PPh}_3$ ) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid ( $\text{Tf}_2\text{O}$ ) hergestellt wurde.<sup>[27]</sup> Die Reaktion ergab moderate bis gute Ausbeuten.

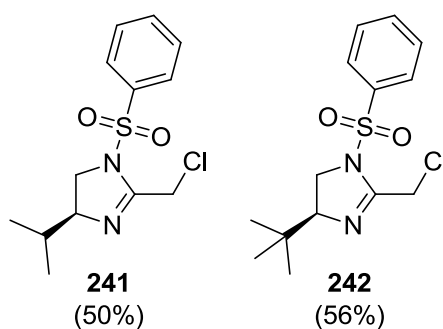


Schema 4.33: Herstellung von Sulfonylimidazolin **226**.

## Phosphin-Imidazolin-Liganden

Zuerst wurden 3 Äquivalente von  $\text{O=PPh}_3$  und 1.5 Äquivalente von  $\text{Tf}_2\text{O}$  in Dichlormethan gelöst und bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Danach wurde das 2-Chloracetamid **225** zugegeben. Nach Aufarbeitung und Reinigung wurde das Sulfonylimidazolin **226** als farblosen Feststoff erhalten. Bei den Ausbeuten wurden maximal 56% erreicht, welches verschiedene Ursachen haben könnte. Die Sulfonylimidazoline **226** sind vermutlich sehr empfindlich und so geht während der Aufarbeitung ein Teil des Produktes verloren. Die Reinigung durch Säulenchromatographie ist für die Sulfonylimidazoline **226** ebenfalls nicht von Vorteil, auch hier geht vermutlich ein Teil des Produktes verloren.

Nichtsdestotrotz wurden die 2-Chloracetamide **238-240** der Cyclisierung zum Sulfonylimidazolin unterzogen. Es wurden allerdings nur zwei Sulfonylimidazoline **241** und **242** erhalten (*Abbildung 4.16*). Bei der Cyclisierung des 2-Chloracetamids **240**, welches eine Methyl-Gruppe anstatt einer Phenyl-Gruppe besitzt, konnte kein Produkt isoliert werden.



*Abbildung 4.16: Die hergestellten Sulfonylimidazoline 241-242.*

Die so erhaltenen Sulfonylimidazoline **241** und **242** wurden in moderaten Ausbeuten erhalten und nach der Reinigung gleich weiter umgesetzt. Die Ausbeuten sind jeweils in Klammern angegeben (*Abbildung 4.16*).

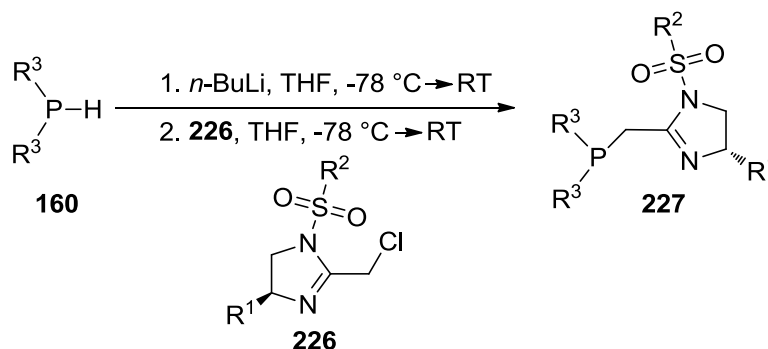
Somit wurde hier gezeigt, dass die Cyclisierung zum Imidazolin mit der *Kelly-You*-Methode erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die moderaten Ausbeuten lagen vermutlich eher an der Empfindlichkeit des Produkts, welches bei der Aufarbeitung und Reinigung verloren gegangen sein könnte.

### 4.4.6 Herstellung der Sulfonyl-P,N-Liganden und deren Iridium-Komplexe

Wie schon zuvor in Abschnitt 4.3.4.4 erwähnt, wurden die hergestellten Sulfonylimidazoline **241** und **242** im nächsten Schritt eingesetzt. Da die 2-Chlor-sulfonylimidazoline ebenfalls

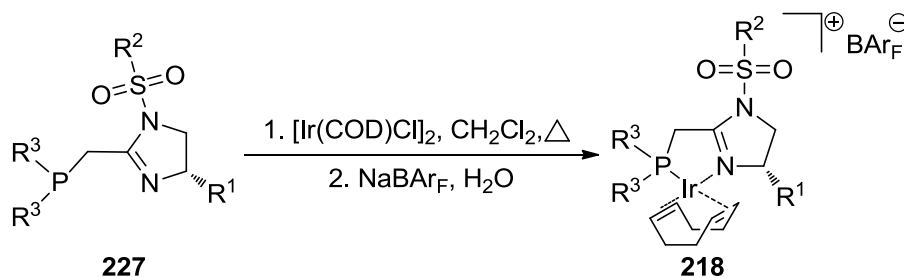
nicht sehr stabil waren, wurden sie relativ schnell nach der Reinigung zu den P,N-Liganden umgesetzt und anschließend gleich zum Iridium-Komplex komplexiert.

Die gewünschte Kupplung wurde ebenfalls nach den bekannten Bedingungen durchgeführt.<sup>[12,19]</sup> Es wurde hier das Diphenylphosphin und das Di-*tert*-butylphosphin verwendet. Zuerst wurden die Phosphine (**160**) deprotoniert, dafür wurde eine *n*-BuLi-Lösung zugetropft, bevor das jeweilige Sulfonylimidazolin **226** zugegeben wurde (Schema 4.34).



Schema 4.34: Herstellung der Phosphin-Sulfonyl-Imidazolin-Liganden **227**.

Danach wurde der P,N-Ligand direkt weiter umgesetzt. Dazu wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Das Iridium-(cyclooctadien)chlorid-Dimer ( $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ) wurde zugegeben und anschließend mit Wasser und Natrium-tetrakis[(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat ( $\text{NaBAR}_\text{F}$ ) versetzt.<sup>[20]</sup> Nach kräftigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet und gereinigt (Schema 4.35).



Schema 4.35: Herstellung des Phosphin-Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplexes **218**.

Nach diesem Verfahren wurden die hergestellten Sulfonylimidazoline **241** und **242** jeweils mit Diphenylphosphin oder Di-*tert*-butylphosphin zum P,N-Liganden umgesetzt und anschließend zum Iridium-Komplex komplexiert. Es wurden vier verschiedene Iridium-Komplexe **243-246** hergestellt. Die Ausbeuten beziehen sich auf die letzten beiden Syntheseschritte und sind jeweils in Klammern angegeben (Abbildung 4.17).

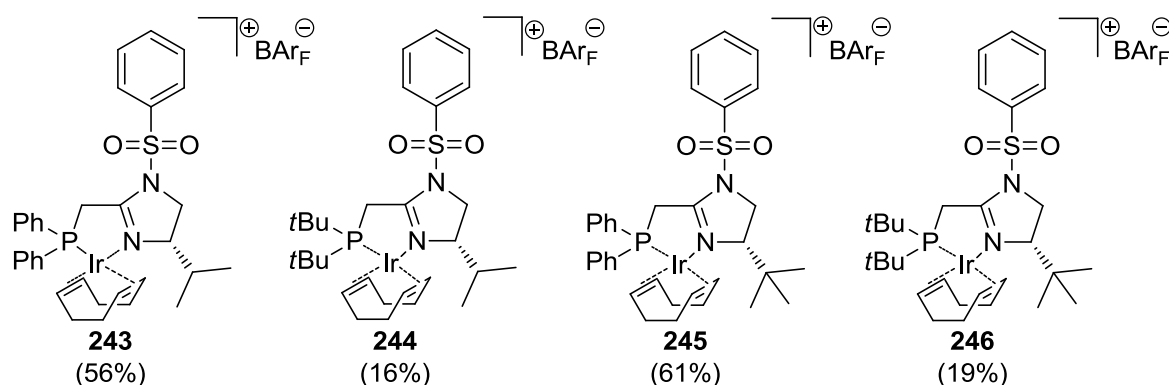


Abbildung 4.17: Hergestellte Phosphin-Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplexe **243-246**.

Die Ausbeuten lagen hier zwischen 16-61%. Dabei zeigten die Diphenylphosphin-Komplexe gute Ausbeuten von 56% bzw. 61%. Hingegen zeigten die Di-*tert*-butylphosphin-Komplexe nur Ausbeuten von 16% bzw. 19%. Ein Grund für die schlechte Ausbeute könnte die geringe Stabilität der Dialkylphosphine gegenüber den Diarylphosphinen sein. Die so hergestellten Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplexe **243-246** wiesen deutlich verbesserte Stabilitäten auf im Vergleich zu den zuvor hergestellten Imidazolin-Iridium-Komplexen **204-209**. Auch nach mehreren Wochen waren keine farblichen Änderungen festzustellen. Die neu hergestellten Komplexe wurden anschliessend in der Hydrierung verschiedener Substrate eingesetzt. Diese Ergebnisse sind in Abschnitt 4.5 aufgeführt.

Die chemischen Verschiebungen aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der hergestellten neuen Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplexe **243-246** sind in folgender Tabelle aufgelistet (Tabelle 4.3):

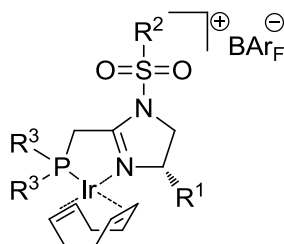


Tabelle 4.3:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplexe **233-236**.

Eintrag	Komplex	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$^{31}\text{P}$ [ppm] <sup>a)</sup>
1	<b>243</b>	<i>i</i> Pr	Ph	Ph	35.1
2	<b>244</b>	<i>i</i> Pr	Ph	<i>t</i> Bu	54.1
3	<b>245</b>	<i>t</i> Bu	Ph	Ph	36.9
4	<b>246</b>	<i>t</i> Bu	Ph	<i>t</i> Bu	49.8

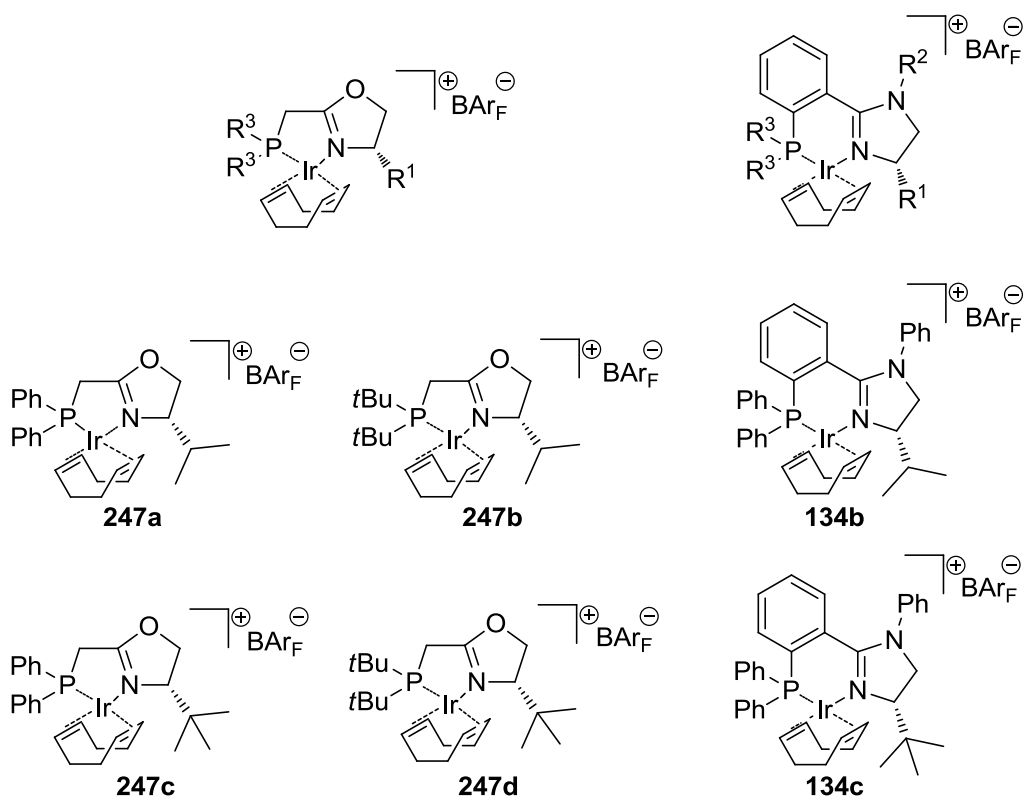
a) NMR-Messung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 162 MHz.

Die chemischen Verschiebungen zeigten jeweils die elektronischen Einflüsse der verschiedenen chiralen Sulfonylimidazoline und der verwendeten Phosphine. Die Signale lagen zwischen 35.1 ppm und 54.1 ppm. Bei den Di-*tert*-butylphosphin-Komplexen lagen die chemischen Verschiebungen bei 49.8 ppm und 54.1 ppm, bei den Diphenylphosphin-Komplexen bei 35.1 ppm und 36.9 ppm relativ nahe bei einander. Auch wurde nur ein geringer Unterschied der chemischen Verschiebung zwischen den Derivaten mit *iso*-Propyl- und *tert*-Butyl-Gruppe in Position R<sup>1</sup> beobachtet.

Im Vergleich zu den in Abschnitt 4.3.4.4 hergestellten Imidazolin-Iridium-Komplexen **204-207**, unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums nur gering. So liegen die jeweils vergleichbaren Komplexe **204** und **243** 7.4 ppm auseinander, die Komplexe **205** und **244** nur 1.4 ppm, die Komplexe **206** und **245** 4.1 ppm und die Komplexe **207** und **246** liegen 2.4 ppm auseinander.



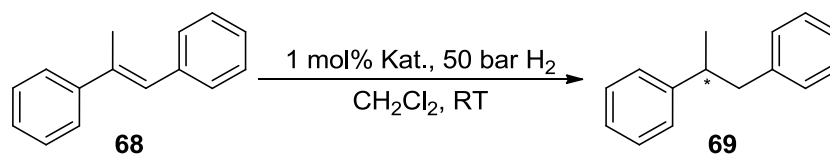




**Abbildung 4.19:** Die vergleichbaren Phosphino-methyloxazolin Iridium-Komplexe **247a-d** und Phosphin-Imidazolin Iridium-Komplexe **134b-c**.

Als Vergleich zu den neuen Imidazolin-Iridium-Komplexen werden auch die Ergebnisse mit struktur-ähnlichen Phosphinomethyloxazolin-Iridium-Komplexe **247a-d** und Phosphin-Imidazolin-Iridium-Komplexe **134b-c**, welche von E. Neumann<sup>[28]</sup> bzw. von F. Menges untersucht worden waren, gezeigt (Abbildung 4.19).<sup>[29]</sup> Strukturell sind die Diphenylphosphin-*iso*-propyl-Komplexe **247a** und **134b** mit **204** und **243** vergleichbar, ebenso die Di-*tert*-butylphosphin-*iso*-propyl-Komplexe **247b** mit **205** und **244** sowie die Diphenylphosphin-*tert*-butyl-Komplexe **247c** und **134c** mit **206** und **245**, und die Di-*tert*-butylphosphin-*tert*-butyl-Komplexe **247d** mit **207** und **246**.

In den Tabellen sind die neuen Iridium-Komplexe **204-209** und **243-246** mit ihren jeweiligen Resten, sowie der Umsatz und der erzielte Enantiomerenüberschuss aufgeführt. Die jeweils besten Ergebnisse sind grau hinterlegt. Zum Vergleich sind in den folgenden Tabellen auch die Ergebnisse der Komplexe **247a-d** und **134b-c** aufgeführt.

4.5.1 Hydrierung von (*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen (**68**)Schema 4.36: Hydrierung von Substrat **68**.Tabelle 4.4: Hydrierergebnisse für (*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen (**68**).

Eintrag	Komplex	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>204</b>	<i>i</i> Pr, Ph, Ph	> 99	35 ( <i>R</i> )
2	<b>205</b>	<i>i</i> Pr, Ph, <i>t</i> Bu	34	69 ( <i>R</i> )
3	<b>206</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	37	7 ( <i>R</i> )
4	<b>207</b>	<i>t</i> Bu, Ph, <i>t</i> Bu	36	59 ( <i>R</i> )
5	<b>208</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Cy	65	29 ( <i>R</i> )
6	<b>209</b>	<i>t</i> Bu, 3,5-Dimethoxyph, Ph	27	6 ( <i>S</i> )
7	<b>243</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, Ph	> 99	38 ( <i>R</i> )
8	<b>244</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	97 ( <i>R</i> )
9	<b>245</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, Ph	> 99	38 ( <i>R</i> )
10	<b>246</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	98 ( <i>R</i> )
11	<b>247a</b>	<i>i</i> Pr, -, Ph	> 99	53 ( <i>R</i> )
12	<b>247b</b>	<i>i</i> Pr, -, <i>t</i> Bu	> 99	97 ( <i>R</i> )
13	<b>247c</b>	<i>t</i> Bu, -, Ph	> 99	37 ( <i>R</i> )
14	<b>247d</b>	<i>t</i> Bu, -, <i>t</i> Bu	> 99	99 ( <i>R</i> )
15	<b>134b</b>	<i>i</i> Pr, Ph, Ph	> 99	74 ( <i>R</i> )
16	<b>134c</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	> 99	76 ( <i>R</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He, *t*<sub>R1</sub> = 18.4 min (**69**), *t*<sub>R2</sub> = 21.5 min (**68**).

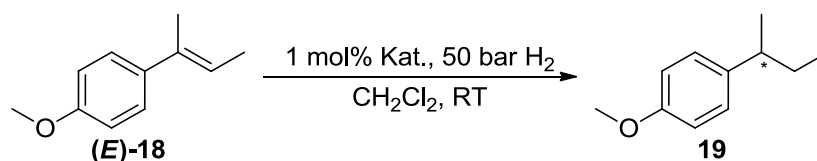
b) Bestimmung des Enantiomerenüberschuss mittels HPLC: Daicel Chiralcel OJ, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 mL/min, 219 nm, *t*<sub>R1</sub> = 14.1 min ((*R*)-**69**), *t*<sub>R2</sub> = 22.8 min ((*S*)-**69**).

Bei den Hydrierungen des tri-substituierten, unfunktionalisierten Alkens **68** konnten mit den neuen Imidazolin-Komplexen **204-209** keine guten Ergebnisse erzielt werden, lediglich Komplex **204** erreichte vollständigen Umsatz. Die Enantiomerenüberschüsse lagen dabei zwischen 6-69%. Die Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe **243-246** hingegen erreichten alle vollständigen Umsatz und Enantiomerenüberschüsse von bis zu 98%. Dabei zeigte sich bei den Komplexen **243-246** für R<sup>1</sup> kein großer Unterschied zwischen der *iso*-Propyl- und der *tert*-Butyl-Gruppe. Wenn man nun die neuen Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe **243-246** mit den

Phosphinomethyloxazolin-Komplexen **247a-d** vergleicht, so zeigen diese nahezu identische Selektivitäten.

Die strukturähnlichen Phosphin-Imidazolin-Komplexe **134b** und **134c** können mit den Sulfonyl-Imidazolin-Komplexen **243** und **245** verglichen werden. Dabei waren die Phosphin-Imidazolin-Komplexe mit 74% *ee* und 76% *ee* besser als die neuen Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe mit jeweils 38% *ee*.

Die Di-*tert*-butylphosphin-Komplexe zeigten insgesamt bessere Selektivitäten als die Diphenylphosphin-Komplexe. Die neuen Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe **243-246** lieferten durchweg vollständigen Umsatz und konnten dabei Enantiomerenüberschüsse von bis zu 98% erzielen. Die neuen Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe **243-246** waren bei den Selektivitäten ebenfalls mit den bisher bekannten Komplexen **247a-d** und **134b-c** vergleichbar.

4.5.2 Hydrierung von (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten ((*E*)-18)Schema 4.37: Hydrierung von Substrat (*E*)-18.Tabelle 4.5: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten ((*E*)-18).

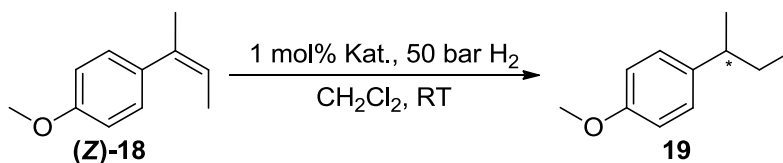
Eintrag	Komplex	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>243</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, Ph	> 99	12 ( <i>R</i> )
2	<b>244</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	90 ( <i>R</i> )
3	<b>245</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, Ph	> 99	66 ( <i>R</i> )
4	<b>246</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	93 ( <i>R</i> )
5	<b>247a</b>	<i>i</i> Pr, -, Ph	> 99	14 ( <i>R</i> )
6	<b>247b</b>	<i>i</i> Pr, -, <i>t</i> Bu	> 99	84 ( <i>R</i> )
7	<b>247c</b>	<i>t</i> Bu, -, Ph	> 99	73 ( <i>R</i> )
8	<b>247d</b>	<i>t</i> Bu, -, <i>t</i> Bu	> 99	96 ( <i>R</i> )
9	<b>134b</b>	<i>i</i> Pr, Ph, Ph	> 99	69 ( <i>R</i> )
10	<b>134c</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	> 99	82 ( <i>R</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He, *t*<sub>R1</sub> = 18.4 min (**19**), *t*<sub>R2</sub> = 21.5 min (**18**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler GC: γ-CD Trifluoracetyl (30 m x 0.25 mm x 0.12 μm), 30 °C, 60 min, 10 °C/min, 160 °C, 5 min, 60 kPa H<sub>2</sub>, *t*<sub>R1</sub> = 50.6 min ((*S*)-**19**), *t*<sub>R2</sub> = 50.8 min ((*R*)-**19**).

Als weiteres unfunktionalisiertes Alken wurde (*E*)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten ((*E*)-18) eingesetzt. Hier wurden nur die Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe **243-246** eingesetzt und mit den Komplexen **247a-d** und **134b-c** verglichen. Es wurde überall vollständiger Umsatz erreicht und die Enantiomerenüberschüsse lagen zwischen 12-93%. Der neue Komplex **246** war der beste und lieferte bei vollständigem Umsatz 93% *ee*. Die Phosphin-Imidazolin-Komplexe **134b** und **134c** waren im Vergleich zu den ähnlichen Komplexen **243** und **245** besser, aber nicht so gut wie Komplex **246**. Für dieses Substrat zeigten sich also die neuen Komplexe ebenfalls als sehr geeignet.

## 4.5.3 Hydrierung von (Z)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten ((Z)-18)



Schema 4.38: Hydrierung von Substrat (Z)-18.

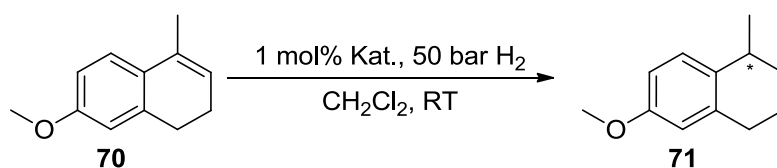
Tabelle 4.6: Hydrierergebnisse für (Z)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten ((Z)-18).

Eintrag	Komplex	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>205</b>	<i>i</i> Pr, Ph, <i>t</i> Bu	> 99	5 ( <i>S</i> )
2	<b>206</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	> 99	2 ( <i>S</i> )
3	<b>207</b>	<i>t</i> Bu, Ph, <i>t</i> Bu	> 99	13 ( <i>S</i> )
4	<b>243</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, Ph	98	8 ( <i>R</i> )
5	<b>244</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	93	14 ( <i>S</i> )
6	<b>245</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, Ph	94	33 ( <i>S</i> )
7	<b>246</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	94	43 ( <i>S</i> )
8	<b>247a</b>	<i>i</i> Pr, -, Ph	> 99	<i>rac.</i>
9	<b>247b</b>	<i>i</i> Pr, -, <i>t</i> Bu	> 99	6 ( <i>S</i> )
10	<b>247c</b>	<i>t</i> Bu, -, Ph	> 99	31 ( <i>S</i> )
11	<b>247d</b>	<i>t</i> Bu, -, <i>t</i> Bu	> 99	<i>rac.</i>
12	<b>134b</b>	<i>i</i> Pr, Ph, Ph	> 99	58 ( <i>S</i> )
13	<b>134c</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	> 99	86 ( <i>S</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He, *t*<sub>R1</sub> = 12.1 min (**19**), *t*<sub>R2</sub> = 14.8 min ((Z)-18).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler GC: γ-CD Trifluoracetyl (30 m x 0.25 mm x 0.12 μm), 60 °C, 60 min, 10 °C/min, 160 °C, 5 min, 60 kPa H<sub>2</sub>, *t*<sub>R1</sub> = 65.9 min ((S)-19), *t*<sub>R2</sub> = 66.1 min ((R)-19).

Als Vergleich zum *E*-Isomer ((*E*)-18) wurde hier das (Z)-2-(4'-Methoxyphenyl)-2-buten ((Z)-18) verwendet. Die Ergebnisse waren im Vergleich zum (*E*)-Isomer schlechter. Es konnte mit den Sulfonyl-Imidazolin-Komplexen **243-246** kein vollständiger Umsatz erreicht werden. Die Enantiomerenüberschüsse der Komplexe **205-207** und **243-246** lagen zwischen 2-43%. Die Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe lieferten bis zu 98% Umsatz und ein Enantiomerenüberschuss von bis zu 43%. Allerdings sind im Vergleich die Phosphinomethyloxazolin-Komplexe **247a-d** schlechter; sie lieferten zwar vollständigen Umsatz, aber nur einen Enantiomerenüberschuss von 31%. Die Phosphin-Imidazolin-Komplexe **134b** und **134c** hingegen ergaben bei vollständigem Umsatz bis zu 86% *ee*. Es stellte sich heraus, dass das *Z*-Isomer ((Z)-18) schwieriger zu hydrieren war als das *E*-Isomer ((*E*)-18) und nur bis zu 43% *ee* ergab. Die neuen Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe **243-246** waren hinsichtlich ihrer Selektivitäten durchaus auch mit den Phosphinomethyloxazolin-Komplexen **247a-d** vergleichbar.

4.5.4 Hydrierung von 7-Methoxy-4-methyl-1,2-dihydronaphthalin (**70**)Schema 4.39: Hydrierung von Substrat **70**.Tabelle 4.7: Hydrierergebnisse für 7-Methoxy-4-methyl-1,2-dihydronaphthalin (**70**).

Eintrag	Komplex	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>205</b>	<i>i</i> Pr, Ph, <i>t</i> Bu	62	3 ( <i>R</i> )
2	<b>206</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	66	2 ( <i>S</i> )
3	<b>207</b>	<i>t</i> Bu, Ph, <i>t</i> Bu	62	1 ( <i>S</i> )
4	<b>208</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Cy	66	3 ( <i>R</i> )
5	<b>243</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, Ph	46	15 ( <i>S</i> )
6	<b>244</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	66	7 ( <i>R</i> )
7	<b>245</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, Ph	86	<i>rac.</i>
8	<b>246</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	4 ( <i>R</i> )
9	<b>247a</b>	<i>i</i> Pr, -, Ph	> 99	10 ( <i>S</i> )
10	<b>247b</b>	<i>i</i> Pr, -, <i>t</i> Bu	> 99	<i>rac.</i>
11	<b>247c</b>	<i>t</i> Bu, -, Ph	> 99	55 ( <i>S</i> )
12	<b>247d</b>	<i>t</i> Bu, -, <i>t</i> Bu	> 99	5 ( <i>S</i> )
13	<b>134b</b>	<i>i</i> Pr, Ph, Ph	> 99	52 ( <i>S</i> )
14	<b>134c</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	> 99	76 ( <i>S</i> )

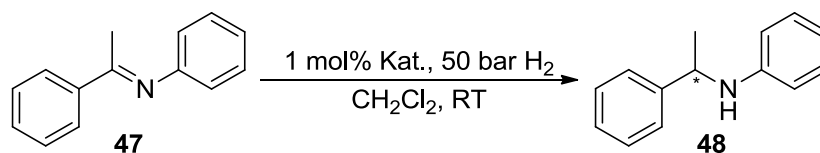
a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He, *t*<sub>R1</sub> = 17.5 min (**71**), *t*<sub>R2</sub> = 18.8 min (**70**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan, 20 °C, 0.5 mL/min, 211 nm, *t*<sub>R1</sub> = 20.7 min (**(R)-71**), *t*<sub>R2</sub> = 27.6 min (**(S)-71**).

Das cyclische Alken 7-Methoxy-4-methyl-1,2-dihydronaphthalin (**70**) stellte sich für die neuen Iridium-Komplexe **205-208** und **243-246** als schwieriges Substrat heraus. Es ergab selten vollständiger Umsatz und bei den Enantiomerenüberschüssen wurde maximal 15% erzielt. Im Vergleich dazu waren die Phosphinomethyloxazolin-Komplexe **247a-d** ähnlich, sie lieferten auch keine guten Ergebnisse, lediglich der Komplex **247c** erzielte bis zu 55% *ee*. Die Phosphin-Imidazolin-Komplexe **134b** und **134c** lieferten bei vollständigem Umsatz bis zu 76% *ee* und daher bessere Selektivitäten als die neuen Komplexe.

### 4.5.5 Hydrierung vom *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**47**)

In vielen natürlichen und unnatürlichen Produkten findet man als Strukturelement chirale Amine. Daher hat die asymmetrische Hydrierung von Iminen in den letzten Jahren sehr viel Beachtung erhalten,<sup>[30]</sup> da es eine direkte, atom-ökonomische Route ist, optisch aktive Amine zu erhalten. Ein Beispiel ist die industrielle Synthese des Herbizides (*S*)-Metolachlor.<sup>[31]</sup> Viele der bisher für diese Substratklasse getesteten Katalysatoren zeigten eine geringe Aktivität oder benötigten hohe Katalysatorbeladungen. Deshalb ist die Entwicklung neuer Katalysatoren mit guten Eigenschaften für diese Substratklasse noch immer notwendig.<sup>[32]</sup> In dieser Arbeit wurde allerdings nur das *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**47**) getestet.



Schema 4.40: Hydrierung von Substrat **47**.

Tabelle 4.8: Hydrierergebnisse für *N*-(1-Phenylethyliden)-anilin (**47**).

Eintrag	Komplex	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>205</b>	<i>i</i> Pr, Ph, <i>t</i> Bu	96	42 ( <i>R</i> )
2	<b>206</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	84	31 ( <i>R</i> )
3	<b>207</b>	<i>t</i> Bu, Ph, <i>t</i> Bu	97	10 ( <i>S</i> )
4	<b>208</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Cy	55	36 ( <i>R</i> )
5	<b>243</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, Ph	> 99	51 ( <i>R</i> )
6	<b>244</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	50 ( <i>R</i> )
7	<b>245</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, Ph	> 99	37 ( <i>R</i> )
8	<b>246</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	11 ( <i>R</i> )
9	<b>247a</b>	<i>i</i> Pr, -, Ph	> 99	63 ( <i>R</i> )
10	<b>247b</b>	<i>i</i> Pr, -, <i>t</i> Bu	> 99	35 ( <i>R</i> )
11	<b>247c</b>	<i>t</i> Bu, -, Ph	> 99	42 ( <i>R</i> )
12	<b>247d</b>	<i>t</i> Bu, -, <i>t</i> Bu	> 99	<i>rac.</i>
13	<b>134b</b>	<i>i</i> Pr, Ph, Ph	> 99	78 ( <i>R</i> )
14	<b>134c</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	69	57 ( <i>R</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm), 150 °C, 10 °C/min, 250 °C, 10 min, 60 kPa He, *t*<sub>R1</sub> = 12.7 min (**48**), *t*<sub>R2</sub> = 13.1 min (**47**).

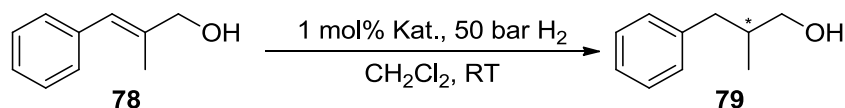
b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 mL/min, 208 nm, *t*<sub>R1</sub> = 22.2 min ((*S*)-**48**), *t*<sub>R2</sub> = 28.8 min ((*R*)-**48**).

Für das Imin-Substrat **47** lieferten die Sulfonyl-Imidazolin-Komplexen **243-246** vollständigen Umsatz und ein Enantiomerenüberschuss von bis zu 51%. Bei den Hydrierungen mit den neuen Imidazolin-Komplexen **205-208** wurden Umsätze zwischen 55-97% erzielt und die Enantiomerenüberschüsse lagen zwischen 10-42%. Das beste Resultat lieferte Komplex **243** mit 53% *ee* bei vollständigem Umsatz. Im Vergleich zu den Phosphinomethyloxazolin-Komplexen **247a-d**, welche bis zu 63% *ee* ergaben, verhielten sich die neuen Komplexe ähnlich. Die Phosphin-Imidazolin-Komplexe **134b** und **134c** lieferten allerdings bis zu 78% *ee* und erzielten daher bessere Selektivitäten als die neuen Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe **243-246**.



#### 4.5.6 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-3-phenylprop-2-en-1-ol (**78**)

Allylische Alkohole können nicht nur durch die Doppelbindung der Olefine, sondern auch durch die OH-Gruppe an das Metallzentrum koordinieren. *R. Crabtree* zeigte schon 1983, dass  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PCy}_3)(\text{Py})]\text{PF}_6$  nicht nur tri- oder tetra-substituierte Alkene hydrieren konnte, sondern auch Olefine mit funktionellen Gruppen wie Alkoholen, Estern oder Carbonylen, die an den Katalysator koordinieren konnten.<sup>[33,34]</sup> Das Substrat wird zum Einen durch die Koordination ans Metallzentrum vororientiert und zum Anderen kann durch die Wahl eines geeigneten chiralen Liganden eine Umgebung erzeugt werden, welche gute Enantioselektivitäten ermöglicht. Hier wurde als erstes funktionalisiertes Alken (*E*)-2-Methyl-3-phenylprop-2-en-1-ol (**78**) getestet.



Schema 4.41: Hydrierung von Substrat **78**.

Tabelle 4.9: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-3-phenylprop-2-en-1-ol (**78**).

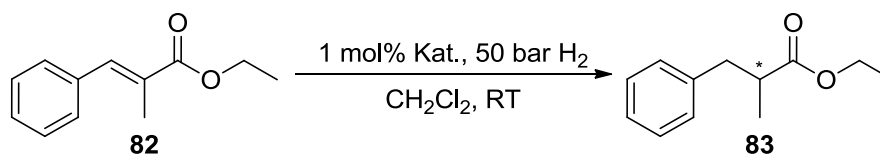
Eintrag	Komplex	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>205</b>	<i>i</i> Pr, Ph, <i>t</i> Bu	> 99	87 ( <i>S</i> )
2	<b>206</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	99	43 ( <i>S</i> )
3	<b>207</b>	<i>t</i> Bu, Ph, <i>t</i> Bu	> 99	86 ( <i>S</i> )
4	<b>208</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Cy	67	46 ( <i>S</i> )
5	<b>243</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, Ph	> 99	92 ( <i>S</i> )
6	<b>244</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	89 ( <i>S</i> )
7	<b>245</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, Ph	> 99	86 ( <i>S</i> )
8	<b>246</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	83 ( <i>S</i> )
9	<b>247a</b>	<i>i</i> Pr, -, Ph	> 99	75 ( <i>S</i> )
10	<b>247b</b>	<i>i</i> Pr, -, <i>t</i> Bu	> 99	89 ( <i>S</i> )
11	<b>247c</b>	<i>t</i> Bu, -, Ph	> 99	93 ( <i>S</i> )
12	<b>247d</b>	<i>t</i> Bu, -, <i>t</i> Bu	> 99	90 ( <i>S</i> )
13	<b>134b</b>	<i>i</i> Pr, Ph, Ph	95	86 ( <i>S</i> )
14	<b>134c</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	49	85 ( <i>S</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{\text{R}1}$  = 14.3 min (**79**),  $t_{\text{R}2}$  = 16.1 min (**78**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan/*i*PrOH 95:5, 40 °C, 0.5 mL/min, 220 nm,  $t_{\text{R}1}$  = 20.5 min ((*S*)-**79**),  $t_{\text{R}2}$  = 22.7 min ((*R*)-**79**).

Die Hydrierungsergebnisse der Enantiomerenüberschüsse der neu hergestellten Komplexe, der Imidazolin- und Sulfonyl-Imidazolin-Komplexen lagen bei vollständigem Umsatz zwischen 43-92% *ee*. Bei den Phosphin-Imidazolin-Komplexen **205-208** lieferten die *tert*-Butylphosphin-Komplexe **205** und **207** bessere Selektivitäten als die restlichen Komplexe **206** und **208**. Bei den Sulfonyl-Imidazolin-Komplexen **243-246** war kein Trend bezüglich der verschiedenen Phosphine erkennbar. Die Umsätze waren vollständig, mit Ausnahme des Komplexes **208**, welcher 67% lieferte. Das beste Ergebnis konnte mit dem Komplex **243** erzielt werden, bei vollständigem Umsatz lieferte er 92% *ee*.

Im Vergleich zu den Phosphinomethyloxazolin-Komplexen **247a-d** wurden ungefähr die gleichen Ergebnisse erzielt, die Komplexe **247a-d** lieferten bei vollständigen Umsätzen bis zu 93% *ee*. Die Phosphin-Imidazolin-Komplexe **134b** und **134c** ergaben hingegen keinen vollständigen Umsatz und maximal 86% *ee*. Somit waren die neuen Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe **243-246** gering besser als die Phosphin-Imidazolin-Komplexe **134b-c** und wiederum ähnlich wie die Phosphinomethyloxazolin-Komplexe **247a-d**.

4.5.7 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureethylester (**82**)Schema 4.42: Hydrierung von Substrat **82**.Tabelle 4.10: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureethylester (**82**).

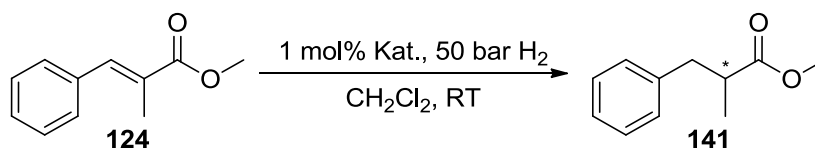
Eintrag	Komplex	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>204</b>	<i>i</i> Pr, Ph, Ph	75	30 ( <i>S</i> )
2	<b>205</b>	<i>i</i> Pr, Ph, <i>t</i> Bu	21	35 ( <i>S</i> )
3	<b>206</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	10	9 ( <i>S</i> )
4	<b>207</b>	<i>t</i> Bu, Ph, <i>t</i> Bu	30	37 ( <i>S</i> )
5	<b>208</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Cy	90	21 ( <i>S</i> )
6	<b>209</b>	<i>t</i> Bu, Dimethoxyph, Ph	20	7 ( <i>S</i> )
7	<b>243</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, Ph	> 99	35 ( <i>S</i> )
8	<b>244</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	29 ( <i>S</i> )
9	<b>245</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, Ph	> 99	13 ( <i>S</i> )
10	<b>246</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	39 ( <i>S</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He, *t*<sub>R1</sub> = 14.9 min (**83**), *t*<sub>R2</sub> = 17.7 min (**82**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 mL/min, 220 nm, *t*<sub>R1</sub> = 19.9 min ((*R*)-**83**), *t*<sub>R2</sub> = 22.1 min ((*S*)-**83**).

Als weitere funktionalisierte Substrate wurden verschiedene  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester getestet. Zuerst wurde (*E*)-2-Methylzimtsäureethylester (**82**) eingesetzt.

Die  $\alpha$ -substituierten Substrate sind bekanntlich schwierige Substrate für die Iridium-katalysierte Hydrierung.<sup>[35]</sup> Es konnte für dieses Substrat **82** nicht mit allen neuen Komplexen vollständiger Umsatz erzielt werden. Die Imidazolin-Komplexe **204-209** lieferten Umsätze zwischen 10-90% und moderate Enantiomerenüberschüsse zwischen 7-37%. Die Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe **243-246** hingegen ergaben immer vollständigen Umsatz und die Enantiomerenüberschüsse lagen hier zwischen moderaten 13-39% *ee*. Das beste Ergebnis wurde mit dem Komplex **246** gefunden, bei vollständigem Umsatz wurde ein Enantiomerenüberschuss von 39% erzielt. Die bekannten Phosphino-methyloxazolin- und Phosphin-Imidazolin-Komplexe wurden bisher für dieses Substrat nicht getestet.

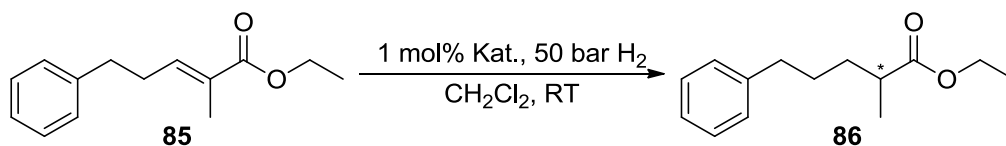
4.5.8 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäuremethylester (**124**)Schema 4.43: Hydrierung von Substrat **124**.Tabelle 4.11: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureethylester (**124**).

Eintrag	Komplex	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>243</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, Ph	> 99	35 ( <i>R</i> )
2	<b>244</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	22 ( <i>S</i> )
3	<b>245</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, Ph	63	8 ( <i>S</i> )
4	<b>246</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	34 ( <i>S</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He, *t*<sub>R1</sub> = 13.6 min (**141**), *t*<sub>R2</sub> = 16.5 min (**124**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 mL/min, 220 nm, *t*<sub>R1</sub> = 13.7 min ((*R*)-**141**), *t*<sub>R2</sub> = 15.3 min ((*S*)-**141**).

Als weiteres Substrat wurde der analoge Methylester **124** getestet. Die Ergebnisse sind sehr ähnlich wie für den Ethylester **82**. Es wurde, mit Ausnahme von Komplex **245**, vollständiger Umsatz erzielt und die Enantiomerenüberschüsse lagen hier zwischen 8-35%. Das beste Ergebnis wurde mit Komplex **243** erzielt, welcher bei vollständigem Umsatz 35% *ee* lieferte. Für dieses Substrat gibt es ebenfalls keine Vergleichswerte der bereits bekannten Phosphino-methyloxazolin- und Phosphin-Imidazolin-Komplexe.

4.5.9 Hydrierung von (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**85**)Schema 4.44: Hydrierung von Substrat **85**.Tabelle 4.12: Hydrierergebnisse für (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester (**85**).

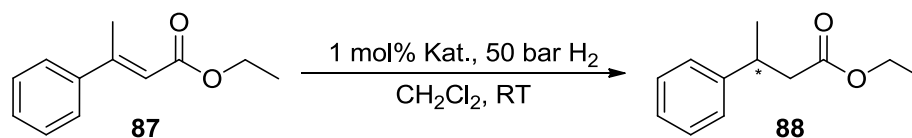
Eintrag	Komplex	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>204</b>	<i>i</i> Pr, Ph, Ph	> 99	15 (+)
2	<b>208</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Cy	> 99	<i>rac.</i>
3	<b>243</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, Ph	> 99	22 (+)
4	<b>244</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	9 (+)
5	<b>245</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, Ph	76	3 (+)
6	<b>246</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	7 (+)

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 5 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 19.2 min (**86**),  $t_{R2}$  = 20.8 min (**85**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan/*i*PrOH 97:3, 20 °C, 0.5 mL/min, 210 nm,  $t_{R1}$  = 24.2 min ((+)-**86**),  $t_{R2}$  = 33.0 min ((-)-**86**).

Als weiterer  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäureester wurde (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-pentensäureethylester (**85**) verwendet. Der Carbonsäureester **85** war ebenfalls  $\alpha$ -methyliert, allerdings steht der Phenyl-Ring nicht in Konjugation zu der Doppelbindung, was einen Unterschied in den elektronischen Eigenschaften des Substrates bewirken sollte.

Von den neuen Imidazolin-Komplexen wurden die Komplexe **204** und **208** verwendet. Diese lieferten bei vollständigem Umsatz lediglich 15% *ee*. Die Umsätze der neuen Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe **243-246** waren, mit Ausnahme von Komplex **245**, vollständig und die Enantiomerenüberschüsse lagen zwischen 3-22%. Das beste Ergebnis wurde mit dem Komplex **243** gefunden, bei vollständigem Umsatz wurden 22% *ee* erzielt.

4.5.10 Hydrierung von (*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (**87**)Schema 4.45: Hydrierung von Substrat **87**.Tabelle 4.13: Hydrierergebnisse für (*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (**87**).

Eintrag	Komplex	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>205</b>	<i>i</i> Pr, Ph, <i>t</i> Bu	90	85 ( <i>R</i> )
2	<b>206</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	15	30 ( <i>R</i> )
3	<b>207</b>	<i>t</i> Bu, Ph, <i>t</i> Bu	60	74 ( <i>R</i> )
4	<b>208</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Cy	65	58 ( <i>R</i> )
5	<b>209</b>	<i>t</i> Bu, Dimethoxyph, Ph	38	14 ( <i>R</i> )
6	<b>243</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, Ph	> 99	65 ( <i>R</i> )
7	<b>244</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	95 ( <i>R</i> )
8	<b>245</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, Ph	> 99	59 ( <i>R</i> )
9	<b>246</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	> 99	60 ( <i>R</i> )
10	<b>247a</b>	<i>i</i> Pr, -, Ph	> 99	72 ( <i>R</i> )
11	<b>247b</b>	<i>i</i> Pr, -, <i>t</i> Bu	> 99	94 ( <i>R</i> )
12	<b>247c</b>	<i>t</i> Bu, -, Ph	> 99	65 ( <i>R</i> )
13	<b>247d</b>	<i>t</i> Bu, -, <i>t</i> Bu	> 99	94 ( <i>R</i> )
14	<b>134b</b>	<i>i</i> Pr, Ph, Ph	67	67 ( <i>R</i> )
15	<b>134c</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	30	67 ( <i>R</i> )

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 15.1 min (**88**),  $t_{R2}$  = 17.6 min (**87**).

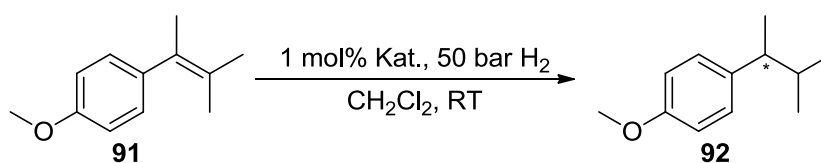
b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OB-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 mL/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 13.2 min ((*R*)-**88**),  $t_{R2}$  = 14.6 min ((*S*)-**88**).

Nachdem zuerst  $\alpha$ -methylierte Carbonsäureester getestet worden waren, untersuchte man die  $\beta$ -methylierten Carbonsäureester die mit literaturbekannten Katalysatoren im Allgemeinen bessere Enantioselektivitäten lieferten als mit den analogen  $\alpha$ -methylierten. Im Vergleich zu Substrat **82** wurde hier der  $\beta$ -methylierte (*E*)-3-Phenyl-2-butensäureethylester (**87**) eingesetzt. Die neuen Imidazolin-Iridium-Komplexe **205-209** lieferten Umsätze zwischen 15-90% und Enantiomerenüberschüsse zwischen 14-85%. Die Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe **243-246** hingegen ergaben bei vollständigem Umsatz Enantiomerenüberschüsse zwischen 59-95%. Das beste Ergebnis wurde mit Komplex **244** gefunden, bei vollständigem Umsatz wurde ein Enantiomerenüberschuss von hervorragenden 95% erzielt. Insgesamt lieferten hier die

*tert*-Butylphosphin-Komplexe ( $R^3=tBu$ ) bessere Selektivitäten als die Diphenylphosphin-Komplexe.

Die Phosphino-methyloxazolin-Komplexe **247a-d** induzierten bei vollständigem Umsatz bis zu 94% *ee* und sind daher ähnlich gut wie die neuen Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe **243-246**. Die Phosphin-Imidazolin-Komplexe **134b** und **134c** waren mit Umsätzen von 67% bzw. 30% und 67% *ee* wesentlich weniger effizient als die neuen Komplexe.

In der asymmetrischen Hydrierung von  $\beta$ -methyliertem Carbonsäureester **87** wurden mit den neuen Sulfonyl-Imidazolin-Komplexen **243-246** sehr gute Ergebnisse erzielt, vergleichbar mit den bereits bestehenden Iridium-Komplexen **247a-d** und **134b-c**.

4.5.11 Hydrierung von 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methylbut-2-en (**91**)Schema 4.46: Hydrierung von Substrat **91**.Tabelle 4.14: Hydrierergebnisse für 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methylbut-2-en (**91**).

Eintrag	Komplex	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	Umsatz [%] <sup>a)</sup>	ee [%] <sup>b)</sup>
1	<b>205</b>	<i>i</i> Pr, Ph, <i>t</i> Bu	1	<i>rac.</i>
2	<b>206</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	1	<i>rac.</i>
3	<b>208</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Cy	19	3 (–)
4	<b>243</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, Ph	1	n. d.
5	<b>244</b>	<i>i</i> Pr, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	90	7 (–)
6	<b>245</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, Ph	90	4 (+)
7	<b>246</b>	<i>t</i> Bu, O <sub>2</sub> SPh, <i>t</i> Bu	88	<i>rac.</i>
8	<b>247a</b>	<i>i</i> Pr, – , Ph	> 99	40 (–)
9	<b>247b</b>	<i>i</i> Pr, – , <i>t</i> Bu	> 99	74 (–)
10	<b>247c</b>	<i>t</i> Bu, – , Ph	66	30 (–)
11	<b>247d</b>	<i>t</i> Bu, – , <i>t</i> Bu	93	27 (–)
12	<b>134b</b>	<i>i</i> Pr, Ph, Ph	17	61 (–)
13	<b>134c</b>	<i>t</i> Bu, Ph, Ph	6	27 (–)

a) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 60 kPa He, *t*<sub>R1</sub> = 14.0 min (**92**), *t*<sub>R2</sub> = 14.6 min (**91**).

b) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler GC: β-CD Diethyl-*tert*-butylsilyl (25 m x 0.25 mm x 0.25 µm), 70 °C, 2 °C/min, 110 °C, 10 °C/min, 180 °C, 2 min, 60 kPa H<sub>2</sub>, *t*<sub>R1</sub> = 25.3 min ((+)-**92**), *t*<sub>R2</sub> = 26.1 min ((-)-**92**).

Weiterhin wurde ein tetra-substituiertes Substrat, das 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methylbut-2-en (**91**), getestet. Die Ergebnisse mit den neuen Imidazolin-Komplexen **205**, **206**, **208** waren unbefriedigend, es wurde nur bei Komplex **208** ein Umsatz von 19% und ein Enantiomerenüberschuss von lediglich 3% festgestellt. Die neuen Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe **243–246** lieferten gute Umsätze von bis zu 90%, allerdings waren die Enantiomerenüberschüsse mit maximal 7% sehr gering. Die vergleichbaren Phosphino-methyloxazolin-Komplexe **247a–d** ergaben vollständigen Umsatz und Enantiomerenüberschüsse von bis zu 74%. Die Phosphin-Imidazolin-Komplexe **134b** und **134c** lieferten ebenfalls nur wenig Umsatz, bis zu 17%, aber dafür einen höheren Enantiomerenüberschuss von bis zu 61%. Für dieses schwierige Substrat konnten mit den neuen Sulfonyl-Imidazolin-Komplexen **243–246** zwar gute Umsätze, jedoch nur geringe Enantioselektivitäten erzielt werden.



## 4.6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere verschiedene Synthesewege für die neuen Iridium-Komplexe **173** untersucht, bis schlussendlich eine erfolgreiche Syntheseroute gefunden wurde. Es zeigte sich während den Versuchen, dass die hier hergestellten Diamin- und Imidazolin-Zwischenstufen instabil waren. Somit mussten nicht nur die geeignete Syntheseroute, sondern auch die Methoden zur Aufreinigung sorgfältig gewählt werden, um schlussendlich die reinen Produkte erhalten zu können.

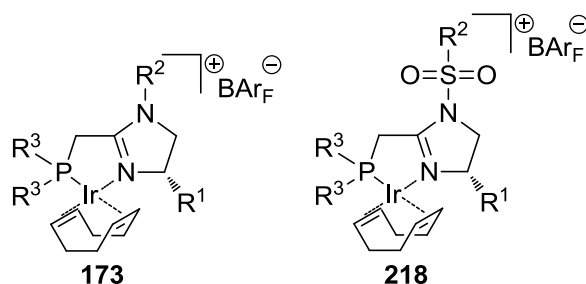


Abbildung 4.20: Hergestellte Phosphin-Imidazolin- und Phosphin-Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplexe.

Es konnten 10 neue Iridium-Komplexe basierend auf Imidazolin- und Sulfonyl-Imidazolin- hergestellt werden (Abbildung 4.10 und Abbildung 4.17). Die hergestellten Iridium-Komplexe wurden erfolgreich in der asymmetrischen Hydrierung von verschiedenen Olefinen getestet. Die neuen Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe **243-246** waren deutlich stabiler als die neuen Imidazolin-Komplexe **204-209** und zeigten auch bei den Hydrierungen der verschiedenen Substrate bessere Ergebnisse.

Bei den Hydrierungen wurde festgestellt, dass sich die neuen Sulfonyl-Imidazolin-Komplexe **243-246** bei den meisten Substraten ähnlich verhalten, wie die bereits bekannten Phosphino-methyloxazolin-Komplexe **247a-d**.

Die neuen Imidazolin-Komplexe **204-209** waren instabil und zersetzten sich schon nach wenigen Tagen, auch unter Schutzgasatmosphäre.

Die Hydrierungen der unfunktionalisierten Olefine **68**, **18** war sehr erfolgreich, es konnten Enantiomerenüberschüsse von bis zu 98% erzielt werden (vgl. Tabelle 4.4-4.7). In Abbildung 4.21 sind die besten Resultate gezeigt.

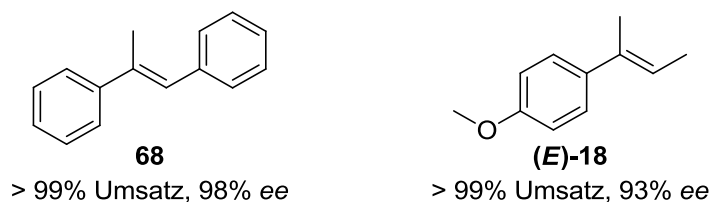


Abbildung 4.21: Bestes Hydrierergebnis von Substrat **68** und **(E)-18**.

Bei den Hydrierungen des Substrates **47**, einem Imin, wurden Enantiomerenüberschüsse von 51% gefunden (vgl. *Tabelle 4.8*). Bei dem Substrat **78**, einem Allylalkohol, wurden sehr gute Ergebnisse erzielt (Enantiomerenüberschüsse bis zu 92%; vgl. *Tabelle 4.9*). In *Abbildung 4.22* sind jeweils die besten Resultate aufgeführt.



Abbildung 4.22: Bestes Hydrierergebnis von Substrat **47** und **78**.

Die Hydrierungen der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester, welche im Kapitel 3 ausführlicher besprochen wurden, waren hier nur bei den  $\beta$ -methylierten Carbonsäureestern erfolgreich. Bei den  $\alpha$ -methylierten Carbonsäureestern **82**, **85** und **124** wurden lediglich Enantiomerenüberschüsse bis zu 39% erzielt (vgl. *Tabelle 4.10*, *4.11*, *4.12*). Bei dem  $\beta$ -methylierten Carbonsäureester **87** wurden sehr gute Enantiomerenüberschüsse von bis zu 95% ee gefunden (vgl. *Tabelle 4.13*). In *Abbildung 4.23* sind jeweils die besten Resultate für Substrat **82** und **87** aufgeführt.

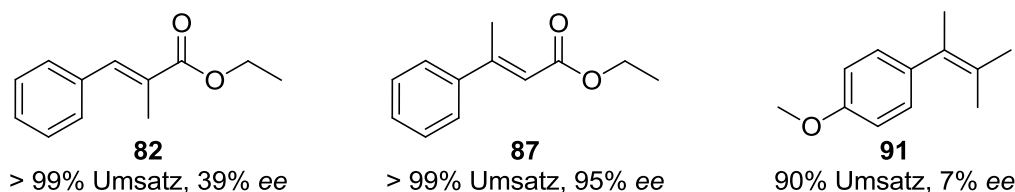
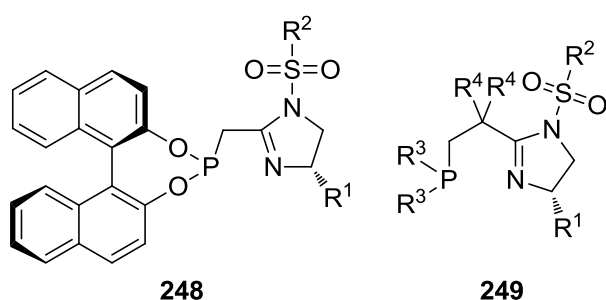


Abbildung 4.23: Bestes Hydrierergebnis von Substrat **82**, **87** und **91**.

Bei dem tetra-substituierten Alken **91** wurden gute Umsätze erzielt, allerdings unbefriedigende Enantiomerenüberschüsse (vgl. *Tabelle 4.14*). In *Abbildung 4.23* ist das beste Resultat gezeigt.

Aufgrund der guten Ergebnisse der neuen Sulfonyl-Iridium-Komplexe **243-246** sind diese Ligandstrukturen untersuchenswert. Diese Liganden bieten sehr viele Variationsmöglichkeiten. Neben dem bestehenden Ligandensystem **218** könnten weitere neue Ligandensysteme entwickelt werden. Anstelle der verwendeten Phosphine könnte man Phosphonite testen, als Beispiel ist Ligand **248** gezeigt, der von BINOL ausgeht (*Abbildung 4.24*).

Ähnlich wie die schon bekannten *Neo*-PHOX-Liganden<sup>[36]</sup> könnte man die Struktur verändern und ein neues Imidazolin-Ligandensystem **249** entwickeln (*Abbildung 4.24*). In diesem neuen Ligandensystem **249** besteht die Möglichkeit, die Struktur an vier Stellen zu variieren.



*Abbildung 4.24: Mögliche neue Ligandstrukturen 248 und 249.*

## 4.7 Literatur

- [1] Ketoconazol: (a) H. Grimmer, *Zeitschrift für Hautkrankheiten* **1980**, 55, 1136-1142. (b) E. Haneke, *Zeitschrift für Hautkrankheiten* **1982**, 57, 1165-1176. (c) E. Haneke, *Der Hautarzt; Zeitschrift für Dermatologie, Venerologie und verwandte Gebiete* **1987**, 38, 93-96. Bifonazol: (d) D. Reinel, *Die Medizinische Welt* **1984**, 35, 182-184. (e) D. Datz, U. Esche, E. D. Schule, B. Kuhl, *Fortschritte der Medizin* **1985**, 103, 464-466. (f) H. F. Doring, M. Ilgner, *Zeitschrift für Hautkrankheiten* **1986**, 61, 490-494. Fenticonazol: (g) M. Veronese, M. Salvaterra, D. Barzaghi, *Arzneimittel-Forschung* **1981**, 31, 2133-2137. (h) M. Veronese, D. Barzaghi, A. Bertoncini, M. Zadro, *Arzneimittel-Forschung* **1981**, 31, 2142-2144. (i) P. Pigatto, E. Colli, M. Scatigna, A. Finzi, *Arzneimittel-Forschung* **1990**, 40, 329-331. Isoconazol: (j) E. Herms, G. Kallischnigg, *Zeitschrift für Hauterkrankungen* **1988**, 63, 377-384. (k) R. Arenas, G. Fernandez, L. Dominguez, *International Journal of Dermatology* **1991**, 30, 586-589. Clotrimazol: (l) K. H. Buchel, W. Draber, E. Regel, M. Plempel, *Arzneimittel-Forschung* **1972**, 22, 1260-1272. (m) P. R. Sawyer, R. N. Brogden, R. M. Pinder, T. M. Speight, *Drugs* **1975**, 9, 424-447. (n) M. Das, H. Mukhtar, B. J. DelTito Jr., C. L. Mercelo, D. R. Bickers, *J. Invest. Dermatol.* **1986**, 87, 4-10. (o) I. J. Sud, D. S. Feingold, *J. Invest. Dermatol.* **1981**, 76, 438-441. Imazalil: (p) D. Thienpont, J. Van Cutsem, H. Van Cauteren, R. Marsboom, *Arzneimittel-Forschung* **1981**, 31, 309-315. (q) W. Dobrat, *Gesunde Pflanzen* **1979**, 31, 66-67. (r) H. Buchenauer, *Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz* **1977**, 84, 440-450. (s) M. R. Siegel, N. N. Ragsdale, *Pesticide Biochemistry and Physiology* **1978**, 9, 48-56.
- [2] Reviews siehe: (a) M. R. Grimmett, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 3 (Eds.: A. R. Katrizky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, Oxford, **1996**, 77-120. (b) R. J. Ferm, J. L. Riebsomer, *Chem. Rev.* **1954**, 54, 593-613. (c) H. Liu, D.-M. Du, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 489-519. (d) R. D. Crouch, *Tetrahedron* **2009**, 65, 2387-2397.
- [3] (a) T. Morimoto, K. Tachibana, K. Achiwa, *Synlett* **1997**, 7, 783-785. (b) N. A. Boland, M. Casey, S. J. Hynes, J. W. Matthews, H. Müller-Bunz, P. Wilkes, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 1995-2002. (c) G.-J. Kim, S.-H. Kim, P.-H. Chong, M. A. Kwon, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 8059-8062. (d) J. Dupont, G. Ebeling, M. R. Delgado, C. S. Consorti, R. Burrow, D. H. Farrar, A. J. Lough, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 471-474.
- [4] (a) C. Dardonville, I. Rozas, *Med. Res. Rev.* **2004**, 24, 639-661. (b) S. Tsujii, K. L. Rinehart, S. P. Gunasekera, Y. Kashman, S. S. Cross, M. S. Lui, S. A. Pomponi, M. C. Diaz, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5446-5453. (c) I. Ohtani, R. E. Moore, M. T. C. Runnegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7941-7942. (d) H.-Y. Li, S. Drummond, I. DeLuca, G. A. Boswell, *Tetrahedron* **1996**, 52, 11153-11162. (e) F. Rondu et. Al., *J. Med. Chem.* **1997**, 40, 3793-3803. (f) I. H. Gilbert, D. C. Rees, A. K. Crockett, R. C. F. Jones, *Tetrahedron* **1995**, 51, 6315-6336.
- [5] C. Botteghi, A. Schionato, G. Chelucci, H. Brunner, A. Krüzing, U. Obermann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 370, 17-31.
- [6] (a) B. Cetinkaya, B. Alici, I. Özdemir, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 575, 187-192. (b) I. Özdemir, B. Cetinkaya, S. Demir, E. Cetinkaya, N. Gürbüz, M. Cicek, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, 18, 15-18. (c) S. Nakamura, K. Hyodo, Y. Nakamura, N. Shibata, T. Toru, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1443-1448. (d) T. Arai, N. Yokoyama, A. Yanagisawa, *Chem.--Eur. J.* **2008**, 14,

- 2052-2059. (e) G. Anikumar, S. Bhor, M. K. Tse, M. Klawonn, B. Bitterlich, M. Beller, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 3536-3561. (f) A. J. Davenport, D. L. Davies, J. Fawcett, D. R. Russel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, *13*, 1500-1503. (g) B. Ramalingam, M. Neuburger, A. Pfaltz, *Synthesis* **2007**, *4*, 572-582. (h) K. Ma, J. You, *Chem.--Eur. J.* **2007**, *13*, 1863-1871. (i) J. Ma, X. Cui, B. Zhang, M. Song, Y. Wu, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 5529-5538. (j) I. Özdemir, N. Sahin, N. Gürbüz, S. Demir, Y. Gök, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Nano-Met. Chem.* **2005**, *35*, 541-544. (k) C. Mazet, S. Roseblade, V. Köhler, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1879-1882. (l) A. J. Davenport, D. L. Davies, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3445-3450. (m) T. Arai, T. Mizukami, N. Yokoyama, D. Nakazato, A. Yanagisawa, *Synlett* **2005**, *17*, 2670-2672. (n) S. Bhor, G. Anikumar, M. K. Tse, M. Klawonn, C. Döbler, B. Bitterlich, A. Grotevendt, M. Beller, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3393-3396. (o) M. Casey, M. P. Smyth, *Synlett* **2003**, *1*, 102-106. (p) C. A. Busacca, D. Grossbach, R. C. So, E. M. O'Brien, E. M. Spinelli, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 595-598. (q) C. A. Busacca, J. C. Lorenz, N. Grinberg, N. Haddad, H. Lee, Z. Li, M. Liang, D. Reeves, A. Saha, R. Varsolona, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 341-344. (r) F. Menges, M. Neuburger, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4713-4716. (s) T. Schulz, C. Torberg, B. Schäffner, J. Huang, A. Zapf, R. Kadyrov, A. Börner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 918-921. (t) K. Lin, M. Song, D. Dai, X. Hao, Y. Wu, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3955-3957. (u) I. Özdemir, B. Cetinkaya, S. Demir, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *208*, 109-114. (v) S. Haneda, C. Ueba, K. Eda, M. Hayashi, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 833-835. (w) C. A. Busacca, Patent US 6,316,620 B1, **2001**.
- [7] (a) H. Huang, R. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 604-606. (b) S. Jautze, R. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9284-9288. (c) S. Jautze, P. Seiler, R. Peters, *Chem.--Eur. J.* **2008**, *14*, 1430-1444. (d) D. F. Fischer, Z.-Q. Xin, R. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7704-7707. (e) S. Jautze, P. Seiler, R. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1260-1264. (f) M. E. Weiss, D. F. Fischer, Z.-Q. Xin, S. Jautze, W. B. Schweizer, R. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5694-5698. (g) R. Peters, Z.-Q. Xin, D. F. Fischer, W. B. Schweizer, *Organometallics* **2006**, *25*, 2917-2920.
- [8] Reviews siehe: (a) A. K. Ghosh, P. Mathivanan, J. Cappiello, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1-45. (b) M. Gómez, G. Muller, M. Rocamora, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 769-835. (c) K. A. Jorgensen, M. Johannsen, S. Yao, H. Audrian, J. Thorhauge, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 605-613. (d) J. S. Johnson, D. A. Evans, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 325-335. (e) D. Rechavi, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3467-3494. (f) G. Desimoni, G. Faita, P. Quadrelli, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3119-3154. (g) H. A. McManus, P. J. Guiry, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4151-4202. (h) J. Zhou, Y. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 664-676. (i) G. Desimoni, G. Faita, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3561-3651. (j) H. Nishiyama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1133-1141. (k) R. Rasappan, D. Laventine, O. Reiser, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 702-714. (l) G. C. Hargaden, P. J. Guiry, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2505-2550. (m) G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336-345.
- [9] (a) A.-C. Gaumont, M. Gulea, J. Levillain, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1371-1401. (b) X.-M. Cheng, Z.-B. Zheng, N. Li, Z.-H. Qin, B. Fu, N.-D. Wang, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 2159-2163. (c) D. D. Nekraser, A. S. Obukhova, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2006**, *42*, 1109-1125. (d) I. Abrunhosa-Thomas, A. Betz, M. Denance, I. Dez, A.-C. Gaumont, M. Gulea, *Heteroatom Chem.* **2010**, *21*, 242-249. (e) S. C. McKeon, H. Müller-Bunz, P. J. Guiry, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4833-4841. (f) X.-M. Cheng, Z.-B. Zheng, N. Li, Z.-H. Qin, B. Fu, N.-D. Wang, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*,

- 2159-2163. (g) A. Betz, L. Yu, M. Reiher, A.-C. Gaumont, P.-A. Jaffr s, M. Gulea, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2499-2508. (h) I. Abrunhosa, L. Delain-Bioton, A.-C. Gaumont, M. Gulea, S. Masson, *Tetrahedron* **2004**, 60, 9263-9272. (i) I. Abrunhosa, M. Gulea, J. Levillain, S. Masson, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 2851-2859.
- [10] (a) B. Fern ndez, I. Perillo, S. Lamdan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 10, 1371-1374. (b) J. Elguero,  . Gonzalez, J.-L. Imbach, R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 11, 4075-4077.
- [11] (a) A. Bastero, C. Claver, A. Ruiz, S. Castell n, E. Daura, C. Bo, E. Zangrando, *Chem.--Eur. J.* **2004**, 10, 3747-3760. (b) C. A. Busacca, et. al., *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5187-5195. (c) E. Guiu, C. Claver, J. Benet-Buchholz, S. Castell n, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 3365-3373.
- [12] (a) J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1769-1772. (b) P. Braunstein, C. Graiff, F. Naud, A. Pfaltz, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4468-4475. (c) P. Braunstein, M. D. Fryzuk, M. Le Dall, F. Naud, S. J. Rettig, F. Speiser, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 7, 1067-1074. (d) P. Braunstein, F. Naud, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Chem. Commun.* **2000**, 11, 897-898. (e) M. G. Schrems, E. Neumann, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8274-8276. (f) M. G. Schrems, E. Neumann, A. Pfaltz, *Heterocycles* **2008**, 76, 771-781.
- [13] N. A. Boland, M. Casey, S. J. Hynes, J. W. Matthews, M. P. Smyth, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3919-3922.
- [14] C. Dauwe, J. Buddrus, *Synthesis* **1995**, 2, 171-172.
- [15] (a) M. R. Stillings, A. P. Welbourn, D. S. Walter, *J. Med. Chem.* **1986**, 29, 2280-2284. (b) V. Zingel, S. Elz, W. Schunack, *Eur. J. Med. Chem.* **1990**, 25, 673-680.
- [16] (a) I. Perillo, M. C. Caterina, J. Lopez, A. Salemo, *Synthesis* **2004**, 6, 851-856. (b) L. R. Orelli, B. Garcia, R. A. Torres, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 4857-4859.
- [17] J. Martinez, J. Laur, *Synthesis* **1982**, 11, 979-981.
- [18] F. N. Hayes, E. Hansbury, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4172-4175.
- [19] (a) J. M. Brown, S. J. Cook, A. G. Kent, *Tetrahedron* **1986**, 42, 5097-5104. (b) E. C. Ashby, R. Gurumurthy, R. W. Riddlehuber, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5832-5837.
- [20] (a) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2897-2899. (b) M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Jr., *Organometallics* **1992**, 11, 3920-3922. (c) H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 2600-2604.
- [21] (a) J.-P. Ebran, P. Jubault, X. Pannecoucke, J.-C. Quirion, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 1637-1644. (b) C. A. Busacca, E. Farber, J. DeYoung, S. Campbell, N. C. Gonnella, N. Grinberg, N. Haddad, H. Lee, S. Ma, D. Reeves, S. Shen, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2009**, 11, 5594-5597. (c) W. Tang, W. Wang, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 943-946. (d) L. McKinstry, T. Livinghouse, *Tetrahedron* **1995**, 51, 7655-7666. (e) J. McNulty, Y. Zhou, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 407-409. (f) P. Pellon, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4451-4452.
- [22] W. K nig, R. Geiger, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 788-798.
- [23] (a) C. A. Busacca, T. Bartholomeyzik, S. Cheekoori, N. Grinberg, H. Lee, S. Ma, A. Saha, S. Shen, C. H. Senanayake, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 9756-9761. (b) S. Ma, C. A. Busacca, K. R. Fandrick, T. Bartholomeyzik, N. Haddad, S. Shen, H. Lee, A. Saha, N. Yee, C. Senanayake, N. Grinberg, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2782-2785.



- [24] (a) Y.-R. Lin, X.-T. Zhou, L.-X. Dai, J. Sun, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1799-1803. (b) T. Hayashi, E. Kishi, V. A. Soloshonok, Y. Uozumi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4969-4972. (c) R. C. F. Jones, K. J. Howard, J. S. Snaith, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1707-1710. (d) H. Lin, X. Xu, J. Gao, J. Zhong, Y. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 347-350. (e) Z.-W. Zhang, G. Lu, M.-M. Chen, N. Lin, Y.-B. Li, T. Hayashi, A. S. C. Chan, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1715-1721. (f) H. Wu, X. Ji, H. Sun, G. An, J. Han, G. Li, Y. Pan, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 4555-4559. (g) M. Gaba, D. Singh, S. Singh, V. Sharma, P. Gaba, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 2245-2249. (h) J. M. Shin, G. Sachs, Y.-M. Cho, M. Garst, *Molecules* **2009**, *14*, 5247-5280.
- [25] (a) K. X. Chen, F. G. Njorge, M. Sannigrahi, L. G. Nair, W. Yang, B. Vibulbhan, S. Venkatraman, A. Arasappan, S. L. Bogen, F. Bennett, V. Girijavallabhan, *PCT Int. Appl.* **2005**, WO2005085242 A1. (b) E. Slusarska, A. Zwierzak, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, *2*, 402-405. (c) M. S. Gibson, R. W. Bradshaw, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 919-930. (d) U. Ragnarsson, L. Grehn, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 285-289. (e) H. R. Ing, R. H. F. Manske, *J. Chem. Soc.* **1926**, 2348-2351. (f) K. Burgess, I. Henderson, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6949-6952.
- [26] (a) S.-L. You, J. W. Kelly, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1681-1683. (b) S.-L. You, H. Razavi, J. W. Kelly, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 83-85. (c) S.-L. You, J. W. Kelly, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9506-9509. (d) S.-L. You, J. W. Kelly, *Chem.--Eur. J.* **2004**, *10*, 71-75. (e) S.-L. You, J. W. Kelly, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 241-249. (f) S.-L. You, J. W. Kelly, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2567-2570. (g) S.-L. You, S. Deechongkit, J. W. Kelly, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2627-2630.
- [27] (a) J. B. Hendrickson, S. M. Schwartzman, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *4*, 277-280. (b) J. B. Hendrickson, M. S. Hussion, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1144-1149. (c) H.-B. Zhou, G.-S. Liu, Z.-J. Yao, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6270-6272. (d) Y. Liang, X. Jiang, Z.-X. Yu, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5302-5305. (e) H.-B. Zhou, G.-S. Liu, Z.-J. Yao, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2003-2006.
- [28] E. Neumann, Dissertation, Universität Basel, **2006**.
- [29] F. Menges, Dissertation, Universität Basel, **2004**.
- [30] (a) Y. N. C. Chan, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9400-9401. (b) Y. N. C. Chan, D. Meyer, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *12*, 869-871. (c) B. Pugin, H. Landert, H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 974-979. (d) A. Trifonova, J. S. Diesen, C. J. Chapman, P. G. Andersson, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3825-3827. (e) M. Solinas, A. Pfaltz, P. G. Cozzi, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16142-16147. (f) A. Fabrello, A. Bachelier, M. Urrutigoity, P. Kalck, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 273-287. (g) M. N. Cheemala, P. Knochel, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3089-3092. (h) G. Hou, F. Gosselin, W. Li, C. McWilliams, Y. Sun, M. Weisel, P. D. O'Shea, C. Chen, I. W. Davies, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9882-9883. (i) C. Li, C. Wang, B. Villa-Marcos, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14450-14451.
- [31] (a) C. Vogel, R. Aepli, *Herbicidal N-(alkoxyalkyl)haloacetanilides*, DP 2328340, **1973**. (b) H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 17-31. (c) H.-U. Blaser, F. Spindler, *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III* (Eds.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, *3*, 1427.
- [32] (a) A. Baeza, A. Pfaltz, *Chem.--Eur. J.* **2010**, *16*, 4003-4009. (b) A. Baeza, A. Pfaltz, *Chem.--Eur. J.* **2009**, *15*, 2266-2269. (c) P. Schnider, G. Koch, R. Prétôt, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Krüger, A. Pfaltz, *Chem.--Eur. J.* **1997**, *3*, 887-892.

- [33] (a) R. H. Crabtree, M. W. Davis, *Organometallics* **1983**, 2, 681-682. (b) R. H. Crabtree, M. W. Davis, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2655-2661. (c) J. W. Suggs, S. D. Cox, R. H. Crabtree, J. M. Quirk, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 303-306.
- [34] (a) J. M. Brown, S. A. Hall, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, 333-341. (b) J. M. Brown, R. G. Naik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 6, 348-350. (c) H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahara, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1596-1597.
- [35] (a) C. Hedberg, K. Källström, P. Brandt, L. K. Hansen, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2995-3001. (b) J. J. Verendel, P. G. Andersson, *Dalton Trans.* **2007**, 47, 5603-5610. (c) P. Cheruku, A. Paptchikhine, M. Ali, J.-M. Neudörfl, P. G. Andersson, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 366-373. (d) P. Kaukoranta, M. Engman, C. Hedberg, J. Bergquist, P. G. Andersson, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1168-1176.
- [36] M. G. Schrems, A. Pfaltz, *Chem. Commun.* **2009**, 41, 6210-6212.

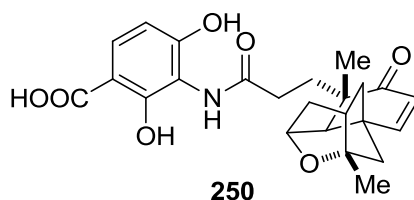


## 5. Hydrierung von Platensimycin-Zwischenprodukten

Obwohl in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl neuer Antibiotika entdeckt wurde, sind diese gegen Infektionen immer weniger effektiv, da die Keime immer mehr Resistenzen entwickeln. Multiresistente Bakterien sind besonders in Krankenhäusern ein großes Problem. Bisher richteten sich Antibiotika mehr oder weniger erfolgreich gegen die Synthese von Zellwand, Proteinen und DNA in den Bakterienzellen. Daher werden Wirkstoffe benötigt, die an völlig anderen Stellen die Krankheitserreger angreifen, als die bisher bekannten Medikamente.

Forscher um *J. Wang* und *S. Soisson* von der Merck Research Group in New Jersey isolierten aus dem Gram-positiven Bodenbakterium aus Südafrika *Streptomyces platensis* den Abwehrstoff Platensimycin.<sup>[1a]</sup> Diese Substanz greift sehr selektiv in die zelluläre Lipidbiosynthese ein, indem sie die  $\beta$ -Ketoacyl-(acyl-carrier-protein)-synthase I/II (FabF/B) hemmt. Platensimycin inhibiert somit einen wichtigen Schritt der bakteriellen Fettsäurebiosynthese und blockiert auf diese Weise eine ganze Bandbreite Gram-positiver Bakterien. Unter anderem kann es auch gefährliche Krankenhauskeime vernichten, die gegenüber gängigen Antibiotika und Reservemitteln Resistenzen entwickelt haben.<sup>[1]</sup>

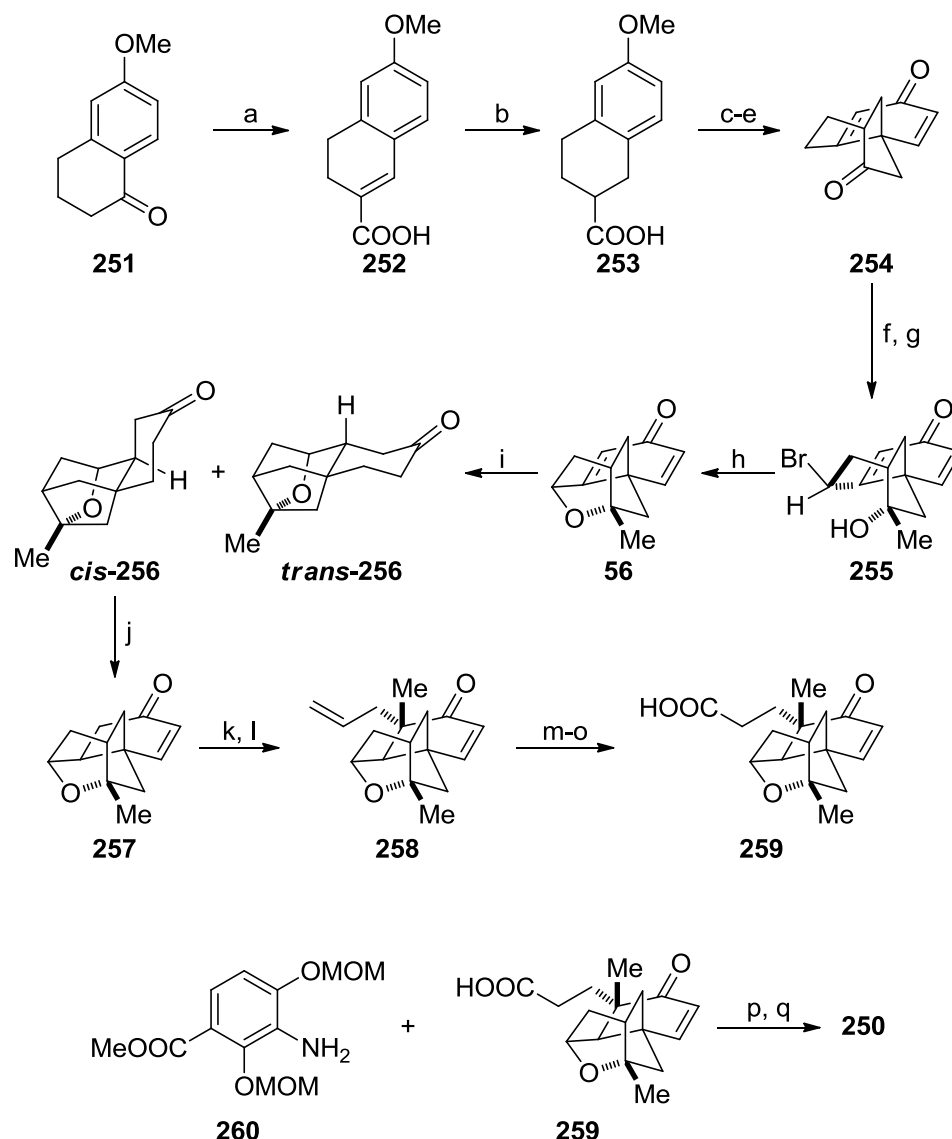
Das Platensimycin **250** gehört zu einer Molekülklasse, aus der man bislang noch keine antibakteriellen Stoffe kannte (*Abbildung 5.1*). Es handelt sich um ein vergleichsweise kleines Molekül, in dem eine phenolartige Ringstruktur über eine Amidbrücke mit einer kompakten Käfigstruktur verknüpft ist.



*Abbildung 5.1: Die Struktur von Platensimycin 250.*

Die erste Totalsynthese von racemischem Platensimycin wurde im Jahre 2006 von der *Nicolaou* Gruppe veröffentlicht.<sup>[2]</sup> In den darauf folgenden Jahren wurden mehrere verschiedene Synthesewege beschrieben, unter anderem von *K. C. Nicolaou*,<sup>[3]</sup> *B. Snider*,<sup>[4]</sup> *H.*

Yamamoto,<sup>[5]</sup> E. J. Corey,<sup>[6]</sup> E. Lee,<sup>[7]</sup> J. Matsuo,<sup>[8]</sup> A. Ghosh,<sup>[9]</sup> J. Njardarson,<sup>[10]</sup> D. Lee<sup>[11]</sup> und J. Mulzer.<sup>[12]</sup> Die meisten Herstellungsrouten verwendeten das tetracyclische Keton **257** als Schlüssel-Zwischenstufe.



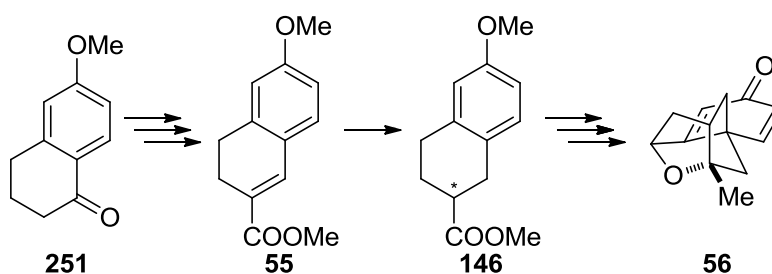
**Schema 5.1:** Syntheseüberblick für Platensimycin von J. Mulzer.

Reagenzien und Bedingungen: a) Drei Schritte (86%; Referenz [13]); b) H<sub>2</sub>, Pd/C, EtOH (99%); c) SOCl<sub>2</sub>, DMF, Toluol, RT, 3 h; d) TMSCHN<sub>2</sub>, THF; Hexan/EtOAc (10:1), SiO<sub>2</sub>, RT, 12 h; e) TFA, -20 °C, 1 h (drei Schritte 59%); f) MeMgI, THF, -78 °C, 4 h (71% brsm); g) NBS, (BzO)<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, Rückfluss, 90 min (75%); h) NaOMe, THF, 0 °C, 30 min (80%); i) kat. [Ir(COD)Py(PCy<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>, H<sub>2</sub> (1 bar), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, über Nacht (78% brsm); alternativ: Pd/C (5%), KOH, EtOH, H<sub>2</sub> (1 bar), 3 h (90%); j) HIO<sub>3</sub>\*DMSO, DMSO, Cyclohexen, 50 °C, 8 h (60%); k) KHMDS, MeI, THF, HMPA, -78 °C zu -10 °C; l) KHMDS, Allyliodid, THF, HMPA, -78 °C auf -10 °C (70% 2 Schritte); m) Vinylboronat, Grubbs (2nd Generation), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Rückfluss; n) Me<sub>3</sub>NO, THF, Rückfluss; o) Pinnick Oxidation (77% 3 Schritte); p) HATU, Et<sub>3</sub>N, DMF; q) LiOH, THF, H<sub>2</sub>O, 5 °C, dann 2 N HCl, 45 °C (77% 2 Schritte).

J. Mulzer entwickelte eine schutzgruppenfreie Formalsynthese (Schema 5.1), bei der das tetracyclische Zwischenprodukt **257** über eine Palladium katalysierte Hydrierung der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure **252** zum Tricyclus **254** dargestellt wurde.<sup>[12]</sup> Alternativ wurde der

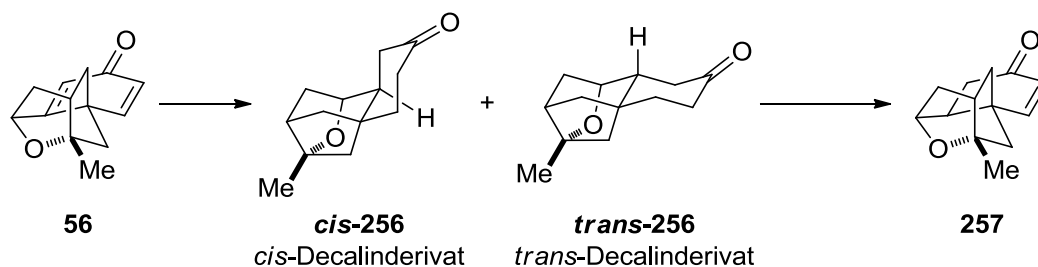
Methylester dieser Carbonsäure, der 6-Methoxy-3,4-dihydro-naphthalin-2-carbonsäuremethylester (**55**) hergestellt und versucht eine enantioselektive Route zu dem tetracyclischen Zwischenprodukt **250** zu entwickeln (Schema 5.2).<sup>[14]</sup>

Es sollte versucht werden eine enantioselektive Hydrierung für den Carbonsäureester **55** durch zu führen und dabei einen geeigneten Iridium-Katalysator zu finden.



Schema 5.2: Syntheseweg zum tetracyclischen Zwischenprodukt **56**.

Ein weiterer Schritt in der Totalsynthese von J. Mulzer war wiederum eine Hydrierung eines Zwischenproduktes für Platensimycin, des tetracyclischen Dienons **56** (Schema 5.3).

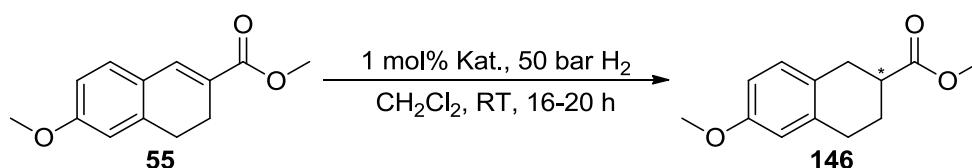


Schema 5.3: Hydrierung des tetracyclischen Dienons **56**.

Hierbei entstehen die beiden Diastereomere *cis*-Decalinderivat **cis-256** und das *trans*-Decalinderivat **trans-256**, wobei das Erste die gewünschte relative Konfiguration besitzt (Schema 5.3). E. J. Corey verwendete für dieses Problem einen Rh(COD)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>-(*R,R*)-DIOP Katalysator, der bei einer Ausbeute von 72% nur wenig vom ungewünschten Diastereomer lieferte.<sup>[6]</sup> In der Arbeitsgruppe von J. Mulzer wurde mit Pd/C und dem Crabtree-Katalysator ([Ir(COD)Py(PCy<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>) bei 1 bar H<sub>2</sub> hydriert. Bei der Hydrierung mit Pd/C wurde ein Diastereomerenverhältnis von 1 : 1.9 zu Gunsten des unerwünschten *trans*-Decalinderivates **trans-256** erhalten. Bei der Hydrierung mit dem Crabtree-Katalysator ergab sich ein Diastereomerenverhältnis von 1.3 : 1 zu Gunsten des gewünschten *cis*-Decalinderivates **cis-256**. Das unerwünschte *trans*-Decalinderivat konnte zurückgewonnen werden.<sup>[12]</sup> Zur Optimierung dieser Hydrierung sollte ein Iridium-Katalysator gesucht werden, der gute Ausbeuten mit hoher Selektivität für das gewünschte *cis*-Decalinderivat **cis-256** liefert.

## 5.1 Hydrierung von 6-Methoxy-3,4-dihydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester (55)

Auf der Suche nach einem geeigneten Katalysator für Substrat **55** wurden zunächst verschiedene Iridium-Komplexe getestet. Als Liganden wurden Phosphinooxazoline (PHOX), Pyridinylphosphinite, Threonylphosphinitoxazoline (ThrePHOX), Phosphino-methyloxazoline und Diazaphospholidine verwendet. Die erzielten Ergebnisse sind in *Tabelle 5.1* aufgelistet.



**Schema 5.4:** Hydrierung von 6-Methoxy-3,4-dihydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester (**55**).

**Tabelle 5.1:** Hydrierergebnisse für Substrat **55** mit 1 mol% Katalysator.

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1		<b>67c</b>	> 99	99.1 (+)
2		<b>67d</b>	> 99	98.7 (–)
3		<b>67i</b>	> 99	98.2 (+)
4		<b>67j</b>	> 99	99.2 (–)
5		<b>67k</b>	73	96.9 (+)

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
6		<b>671</b>	64	95.5 (–)
7		<b>247b</b>	> 99	16 (+)
8		<b>247d</b>	> 99	51 (+)
9		<b>247e</b>	> 99	93 (+)
10		<b>247f</b>	> 99	86 (+)
11		<b>247g</b>	> 99	41 (+)
12		<b>72a</b>	> 99	93 (–)
13 <sup>d)</sup>		<b>72b</b>	13	87 (+)
14		<b>72g</b>	5	42 (–)
15		<b>28b</b>	3	55 (+)
16		<b>28c</b>	8	41 (+)
17		<b>51c</b>	49	78 (–)

a) Als Gegenion wurde X = BAR<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 10 min, 60 kPa He, *t*<sub>R1</sub> = 24.0 min (**146**), *t*<sub>R2</sub> = 26.1 min (**55**).

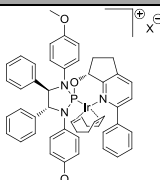
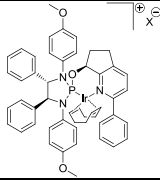
c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm, *t*<sub>R1</sub> = 17.0 min ((+)-**146**), *t*<sub>R2</sub> = 23.3 min ((–)-**146**).

d) Die Reaktionszeit betrug bei dieser Hydrierung nur 2 h.

Bei den ersten Hydrierungen lieferten gleich mehrere Iridium-Komplexe sehr gute Ergebnisse. Die Diazaphospholidin-Iridium-Komplexe **67c-d** und **67i-l** (Eintrag 1-6) lieferten bei vollständigem Umsatz Enantiomerenüberschüsse größer als 95% (*Tabelle 5.1*), wobei die besten Ergebnisse mit größer als 99% *ee* bei den Komplexen **67c** und **67j** erreicht wurden. Die weiteren Komplexe zeigten, mit Ausnahme von Komplex **247b** (Eintrag 7), ebenfalls gute Ergebnisse, bei zumeist vollständigem Umsatz wurden Enantiomerenüberschüsse von 41-93% erhalten.

Für die geeigneten Katalysatoren wurden im Folgenden die Bedingungen optimiert. Zunächst wurde die Reaktionszeit und die Katalysatorbeladung variiert, um die Reaktion in einem größeren Maßstab durchführen zu können.

**Tabelle 5.2:** Hydrierungen bei 2 Stunden mit 1 mol% Katalysator.<sup>a)</sup>

Eintrag	Struktur <sup>b)</sup>	Komplex	Umsatz [%] <sup>c)</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>d)</sup>
1		<b>67c</b>	>99	99.2 (+)
2		<b>67j</b>	>99	99.1 (–)

a) Reaktionsbedingungen: 0.1 mmol Substrat, 1 mol% Katalysator, 50 bar Wasserstoffdruck, Raumtemperatur in Dichlormethan für 2 h.

b) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

c) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 10 min, 60 kPa He, *t*<sub>R1</sub> = 24.0 min (**146**), *t*<sub>R2</sub> = 26.1 min (**55**).

d) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm, *t*<sub>R1</sub> = 17.0 min ((+)-**146**), *t*<sub>R2</sub> = 23.3 min ((–)-**146**).

Bei einer verkürzten Reaktionszeit von 2 h wurden dieselben Ergebnisse, wie schon zuvor bei den Hydrierungen über Nacht erhalten. Dies zeigte eine sehr hohe Aktivität der getesteten Katalysatoren.

Des Weiteren wurde die Katalysatorbeladung schrittweise von 1 mol% auf 0.1 mol% reduziert und über Nacht hydriert um sicher zu stellen, dass die Hydrierungen vollständigen Umsatz lieferten (*Tabelle 5.3*).

Mit dem neu hergestellten Komplex **67c** wurden weitere Screenings durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass das Substrat zuerst am Hochvakuum getrocknet werden musste, bevor es in der Hydrierung eingesetzt werden konnte. Mit trockenem Substrat wurden bessere Ergebnisse erreicht und die Katalysatorbeladung konnte von 1 mol% auf 0.2 mol% reduziert werden (Tabelle 5.3).

**Tabelle 5.3:** Hydrierungen zur Untersuchung der Katalysatorbeladung.<sup>a)</sup>

Eintrag	Katalysatorbeladung	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>
1	1.0 mol%	> 99	99 (+)
2	0.75 mol%	> 99	99 (+)
3	0.5 mol%	> 99	99 (+)
4	0.4 mol%	> 99	99 (+)
5	0.3 mol%	> 99	99 (+)
6	0.2 mol%	> 99	99 (+)
7	0.1 mol%	58	99 (+)

a) Reaktionsbedingungen: 0.1 mmol Substrat, 50 bar Wasserstoffdruck, Raumtemperatur in Dichlormethan für 16-20 h mit dem Iridium-Komplex **67c**.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 10 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 24.0 min (**146**),  $t_{R2}$  = 26.1 min (**55**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 17.0 min ((+)-**146**),  $t_{R2}$  = 23.3 min ((-)-**146**).

Die Katalysatorbeladung konnte bis auf 0.2 mol% reduziert werden, ohne dass sich der Umsatz und der Enantiomerenüberschuss veränderten.

Außerdem wurden Hydrierungen bei verschiedenem Wasserstoffdruck von 25 bar und 10 bar durchgeführt. Mit 0.5 mol% Katalysatorbeladung wurde innerhalb von 16 h jeweils bei vollständigem Umsatz ein leichter Rückgang des Enantiomerenüberschusses auf 98% *ee* beobachtet.

Nach Auffindung der optimalen Bedingungen für die Hydrierungen des ungesättigten Methylesters **55** versuchte man größere Mengen des Substrates zu hydrieren, was in drei verschiedenen Ansätzen mit ca. 1 g, 3 g und 6 g realisiert wurde (*Tabelle 5.4*). Für die Hydrierungen wurden wie zuvor Reaktionszeiten von 16-20 h gewählt.

Alle Ansätze verliefen mit vollständigem Umsatz und einem Enantiomerenüberschuss von 99%. Nach Aufarbeitung und Reinigung wurden Ausbeuten von über 90% erhalten. Aus den drei Ansätzen wurden insgesamt 9.84 g (96% Gesamtausbeute) des gewünschten Produkts **146** isoliert, welches in der Totalsynthese weiter eingesetzt wurde.

**Tabelle 5.4:** Hydrierungen in größerem Maßstab.<sup>a)</sup>

Ansatz	Ansatzgröße	Umsatz [%] <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>	Ausbeute [%]
1	1.09 g	> 99	99 (+)	97
2	3.02 g	> 99	99 (+)	90
3	6.00 g	> 99	99 (+)	99

a) Reaktionsbedingungen: 50 bar Wasserstoffdruck, Raumtemperatur in Dichlormethan für ca. 17 h mit 0.2 mol% Iridium-Komplex **67c**.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 10 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 24.0 min (**146**),  $t_{R2}$  = 26.1 min (**55**).

c) Bestimmung des Enantiomerenüberschuss mittels HPLC: Daicel Chiralcel OD-H, Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 17.0 min ((+)-**146**),  $t_{R2}$  = 23.3 min ((-)-**146**).

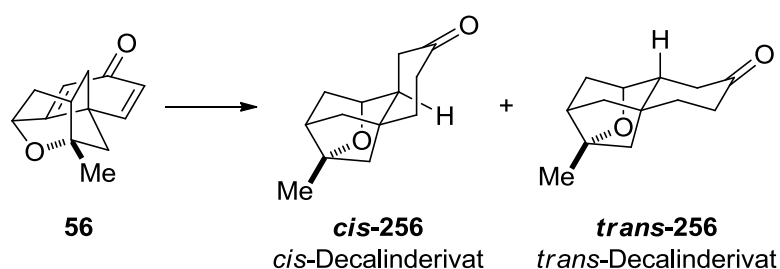
Außerdem wurde eine Hydrierung mit nicht chromatographisch gereinigtem und nicht vorgetrocknetem Substrat **55** durchgeführt. Hierzu wurden 280 mg Substrat **55** mit 0.2 mol% Iridium-Komplex **67c** in Dichlormethan bei 50 bar H<sub>2</sub> für ca. 17 h hydriert. Der Umsatz betrug 44%. Daher wurde zu dem Reaktionsgemisch nochmals 0.2 mol% Iridium-Komplex **67c** gegeben und weitere ca. 18 h bei 50 bar H<sub>2</sub> hydriert. Der Umsatz war danach vollständig und nach Aufarbeitung und Reinigung wurde ein Enantiomerenüberschuss von 99% erreicht. Die Ergebnisse bestätigten, dass das Substrat vor der Hydrierung chromatographisch gereinigt und am Hochvakuum getrocknet werden sollte, um möglichst wenig Katalysator verwenden zu müssen und den bestmöglichen Umsatz und Enantiomerenüberschuss zu erreichen.



## 5.2 Hydrierungen des tetracyclischen Zwischenproduktes 56 in der Platensimycin-Synthese

Als nächstes wurde die Hydrierung des tetracyclischen Dienons **56** untersucht. Als Hydrierprodukte entstehen zwei Diastereomere, das *cis*-Decalinderivat **cis-256** und *trans*-Decalinderivat **trans-256**; dabei war das *cis*-Decalinderivat **cis-256** das gewünschte Produkt (Schema 5.5).<sup>[12]</sup>

Bei der Hydrierung können sich verschiedene Nebenprodukte bilden, wobei das einfach hydrierte Nebenprodukt **261** identifiziert wurde (Abbildung 5.2).<sup>[4]</sup>



Schema 5.5: Hydrierung des tetracyclischen Dienons **56**.

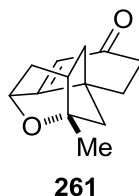
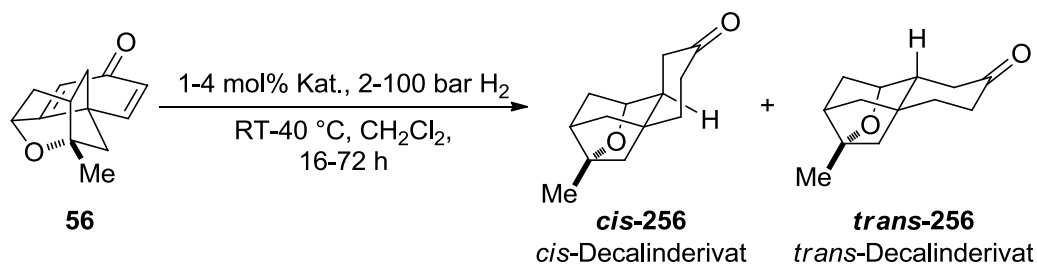


Abbildung 5.2: Das einfach hydrierte Nebenprodukt **261**.

Es sollte versucht werden, durch Verwendung chiraler Iridium-Katalysatoren die Selektivität dieser Hydrierung zu Gunsten des gewünschten *cis*-Decalinderivat **cis-256** zu erhöhen. Da nicht sehr viel Startmaterial vorhanden war, wurden für die Katalyseansätze nur 10 mg pro Ansatz verwendet. Es wurden verschiedene Bedingungen und verschiedene Iridium-Komplexe getestet. Dabei wurde bei 2 bar, 50 bar und 100 bar H<sub>2</sub>-Druck, sowie bei Raumtemperatur und 40 °C hydriert. Ebenfalls wurden 1 mol%, 2 mol% und 4 mol% Katalysatorbeladung verwendet. Zuletzt wurde das Lösungsmittel variiert, um die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden. Die Ergebnisse werden in den Tabellen 5.5 bis 5.13 zusammengefasst.



**Schema 5.6:** Hydrierung des tetracyclischen Dienons **56**.

**Tabelle 5.5:** Hydrierergebnisse für das tetracyclische Dienon **56**.<sup>a)</sup>

Eintrag	Struktur <sup>b)</sup>	Komplex	Druck (H <sub>2</sub> )	Temp., Zeit	Edukt <b>56</b> <sup>c)</sup>	Nebenpr. <b>261</b> <sup>c)</sup>	Produkte <b>256</b> <sup>c)</sup>	dr-Verhältnis cis/trans
1		<b>67c</b>	50 bar	RT, 22 h	65%	26%	9.4%	5.7 : 1
2		<b>28a</b>	50 bar	RT, 22 h	91%	7.7%	1.3%	-
3		<b>67c</b>	2 bar	RT, 23 h	85%	12%	3%	1.8 : 1
4		<b>67j</b>	2 bar	RT, 23 h	94%	4.8%	0.7%	-
5		<b>28a</b>	100 bar	RT, 48 h	82%	12%	1.8%	-
6		<b>28c</b>	100 bar	RT, 48 h	74%	12.6%	1.9%	-
7		<b>67c</b>	100 bar	RT, 48 h	35%	35%	27%	11.7 : 1
8 <sup>d)</sup>		<b>28c</b>	100 bar	40 °C, 72 h	5%	1.2%	22.1%	12 : 1
9 <sup>d)</sup>		<b>67c</b>	100 bar	40 °C, 72 h	0.2%	-	56.3%	1 : 1.2

Eintrag	Struktur <sup>b)</sup>	Komplex	Druck (H <sub>2</sub> )	Temp., Zeit	Edukt <b>56</b> <sup>c)</sup>	Nebenpr. <b>261</b> <sup>c)</sup>	Produkte <b>256</b> <sup>c)</sup>	dr-Verhältnis <i>cis/trans</i>
10 <sup>d)</sup>		<b>73a</b>	100 bar	40 °C, 72 h	-	-	88%	1 : 1.3

- a) Reaktionsbedingungen: 2 bar, 50 bar, 100 bar H<sub>2</sub>, bei RT oder 40 °C, 16-72 h und 2 mol% oder 4 mol% Katalysatorbeladung.  
b) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.  
c) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 oder Optima-5.  
d) Hier wurden 4 mol% Kat. verwendet.

Es wurde mit 2 mol% Katalysatorbeladung begonnen und bei 50 bar H<sub>2</sub>-Druck und Raumtemperatur hydriert. Dabei waren die Umsätze gering, es wurde maximal 9% Produktgemisch gefunden (Eintrag 1-2). Daher gestaltete sich die Analyse der beiden Diastereomere **256** schwierig.

Die Hydrierungen bei 2 bar H<sub>2</sub>-Druck und Raumtemperatur lieferten sehr geringe Umsätze, es wurden maximal 3% Produktgemisch gefunden (Eintrag 3-4).

Danach wurde bei 100 bar H<sub>2</sub>-Druck und Raumtemperatur hydriert (Eintrag 5-7), was allerdings nur in einem Fall mehr Produkt lieferte (Eintrag 7). Der Umsatz war auch hier nicht vollständig, dafür wurde aber ein Diastereomeren-Verhältnis von 12 : 1 zu Gunsten des gewünschten *cis*-Decalinderivates **cis-256** gefunden.

Weiter wurde bei 100 bar H<sub>2</sub>-Druck, 40 °C und 4 mol% Katalysator hydriert, um zu schauen, ob überhaupt vollständiger Umsatz erreicht werden konnte (Eintrag 8-10). Es wurde fast vollständiger Umsatz erzielt, allerdings entstanden nicht nur das Produkt, sondern auch viele weitere Nebenprodukte, die nicht identifiziert werden konnten.

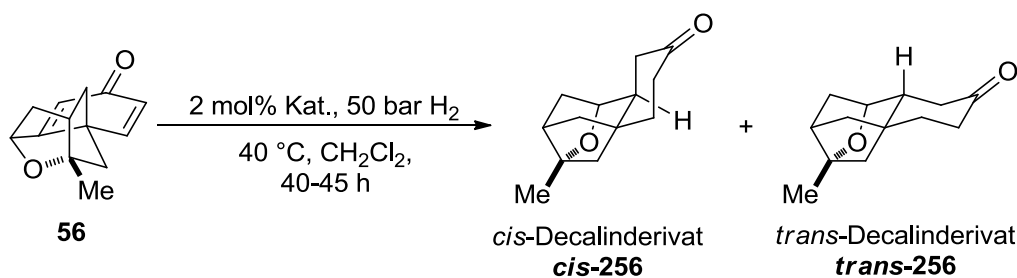
Der SimplePHOX-Komplex **73a** lieferte 88% Produkt, allerdings mit einem schlechten Diastereomeren-Verhältnis von 1 : 1.3 zu Gunsten des unerwünschten *trans*-Decalinderivat **trans-256** (Eintrag 10).

Da bei den vorherigen Hydrierungen der SimplePHOX-Komplex **73a** vollständigen Umsatz ergab, wurden weitere SimplePHOX- und ThrePHOX-Komplexe getestet.

Die ersten Versuche zeigten, dass bei den Hydrierungen mit 100 bar H<sub>2</sub>-Druck viele Nebenprodukte entstanden, die nicht zugeordnet werden konnten. Die Hydrierungen bei Raumtemperatur lieferten nur wenig Produkt. 40 °C und 50 bar H<sub>2</sub>-Druck erschien daher bei den bisherigen Versuchen ein guter Kompromiss zu sein. Deshalb wurden die folgenden

## Platensimycin

Hydrierungen bei 50 bar H<sub>2</sub>-Druck, 40 °C, 2 mol% Katalysatorbeladung und 40-45 h durchgeführt (Schema 5.7).



**Schema 5.7:** Hydrierung des tetracyclischen Dienons **56** in 40-45 h.

**Tabelle 5.6:** Hydrierergebnisse für das tetracyclische Dienon **56**.

Eintrag	Stuktur <sup>a)</sup>	Komplex	Edukt <b>56</b> <sup>b)</sup>	Nebenpr. <b>261</b> <sup>b)</sup>	Produkte <b>256</b> <sup>b)</sup>	dr-Verhältnis cis/trans
1		<b>28c</b>	57%	12.6%	4.7%	1 : 1
2		<b>73a</b>	70%	17.6%	7.3%	3 : 1
3		<b>73b</b>	69.5%	19.8%	7.1%	2.9 : 1
4		<b>73c</b>	76.3%	11.1%	7.8%	5 : 1
5		<b>51c</b>	30.6%	18.0%	4.0%	2.3 : 1
6		<b>51d</b>	37.8%	14.2%	4.0%	1 : 1.4
7 <sup>c)</sup>		<b>51e</b>	80.3%	14.3%	2.9%	1.5 : 1
8 <sup>c)</sup>		<b>51f</b>	39.8%	15.2%	1.4%	1.8 : 1
9 <sup>c)</sup>		<b>51g</b>	31.6%	9.5%	2.6%	3 : 1

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Edukt <b>56<sup>b)</sup></b>	Nebenpr. <b>261<sup>b)</sup></b>	Produkte <b>256<sup>b)</sup></b>	<i>dr</i> -Verhältnis <i>cis/trans</i>
10		<b>51h</b>	23.0%	21.4%	12.6%	1.5 : 1
11		<b>51i</b>	1.3%	0.5%	6.3%	4.3 : 1
12		<b>51j</b>	61.5%	24.5%	5.9%	1.8 : 1

a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

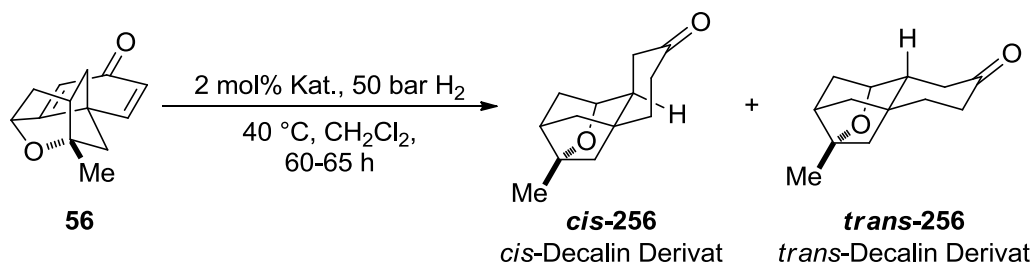
b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 oder Optima-5.

c) Hier wurde zuerst 21 h bei RT und dann 24 h bei 40 °C gerührt.

Die hier verwendeten SimplePHOX- **73a-c** und ThrePHOX-Komplexe **51c-j** lieferten keinen vollständigen Umsatz. Maximal wurden 12.6% Produkt gebildet (Eintrag 10), ansonsten entstand mehr Nebenprodukt **261** oder sonstige Nebenprodukte. Der Komplex, bei dem am wenigsten Ausgangsmaterial gefunden wurde, war ein ThrePHOX-Komplex **51i** (Eintrag 11), allerdings wurde hier auch nur 6.3% Produktgemisch gebildet. Aufgrund der geringen Ausbeute war es schwierig die Diastereomerenverhältnisse des Produktes zu ermitteln. Das beste Verhältnis wurde ebenfalls bei ThrePHOX-Komplex **51i** (Eintrag 11) gefunden, 4.3 : 1 zu Gunsten des gewünschten *cis*-Decalinderivates **cis-256**.

Es wurde kein Komplex gefunden, der sowohl gute Ausbeuten als auch ein gutes Diastereomerenverhältnis lieferte.

Da bisher kein geeigneter Katalysator gefunden wurde, waren weitere Versuche notwendig. Es wurde versucht, die Reaktionszeit auf ca. 60-65 h zu verlängern, um so vollständigen Umsatz zu erreichen. In der folgenden Tabelle wurden verschiedene Iridium-Komplexe, wie PHOX-, SimplePHOX-, *Neo*PHOX-, Phosphinimidazolin- (PHIM), Pyridinylphosphinit- und Diazaphospholidin-Komplexe, verwendet.



**Schema 5.8:** Hydrierung des tetracyclischen Dienons **56** in 60-65 h.

**Tabelle 5.7:** Hydrierergebnisse für das tetracyclische Dienon **56**.

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Edukt <b>56</b> <sup>b)</sup>	Nebenpr. <b>261</b> <sup>b)</sup>	Produkte <b>256</b> <sup>b)</sup>	<i>dr</i> -Verhältnis <i>cis/trans</i>
1		<b>67c</b>	9.0%	29.5%	53.5%	13.5 : 1
2		<b>72a</b>	4.4%	1.4%	19.9%	1.6 : 1
3		<b>262a</b>	32.2%	26.4%	10.3%	1.4 : 1
4		<b>67c</b>	-	6.3%	62.2%	2.0 : 1
5		<b>67e</b>	20.6%	39.5%	21.0%	2.9 : 1
6		<b>67c</b>	0.6%	13.4%	69.2%	3.4 : 1
7		<b>28c</b>	32.7%	31.7%	17.0%	1 : 1
8 <sup>c)</sup>		<b>67c</b>	0.1%	0.02%	73.4%	1.9 : 1
9 <sup>c)</sup>		<b>28c</b>	35.8%	25.5%	12.8%	1 : 1.3

Eintrag	Struktur <sup>a)</sup>	Komplex	Edukt <b>56<sup>b)</sup></b>	Nebenpr. <b>261<sup>b)</sup></b>	Produkte <b>256<sup>b)</sup></b>	drVerhältnis <i>cis/trans</i>
10		<b>72a</b>	0.9%	0.6%	25.3%	1 : 1.6
11		<b>134c</b>	78.0%	16.4%	5.3%	2.4 : 1
12		<b>73a</b>	69.9%	20.4%	6.8%	2.4 : 1
13 <sup>d)</sup>		<b>67c</b>	35.0%	41.4%	15.4%	2.6 : 1

a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 oder Optima-5.

c) Frisches Lösungsmittel vom Lösungsmittelsystem verwendet.

d) Hier wurde 1 mol% Katalysator verwendet.

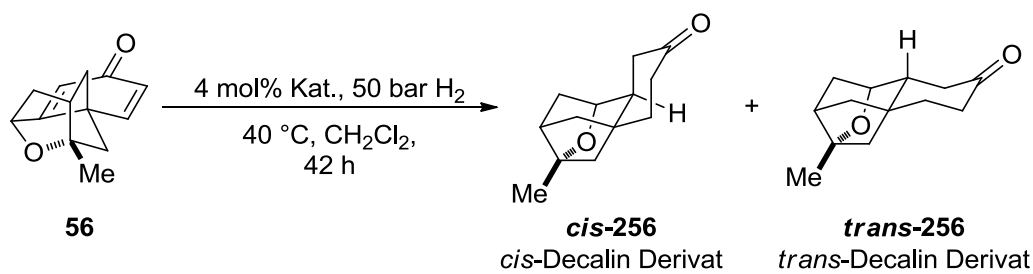
Es stellte sich der Iridium-Komplex **67c** aus den Einträgen 1, 4 und 6 als der erfolgreichste heraus. Der Umsatz lag zwischen 91-99% und gleichzeitig wurde ein gutes Diastereomerenverhältnis erzielt. Dieser Versuch wurde dreimal wiederholt, allerdings gab es jedes Mal ein anderes Ergebnis, von einem Diastereomerenverhältnis von 13 : 1 über 2 : 1 hin zu 3.4 : 1 vom gewünschten *cis*-Diastereomer **cis-256**. Woran das lag, konnte nicht ermittelt werden. Es wurde vermutet, dass die Qualität des Lösungsmittels eine Rolle spielen könnte. Bisher wurde das Dichlormethan von der Firma Aldrich (crown cap, over Molsieves) verwendet. Deshalb wurde ein Versuch mit frischem Lösungsmittel vom Lösungsmittelsystem (Pure-Solv<sup>TM</sup> Purification System) durchgeführt (Eintrag 8). Hier war der Umsatz gut, aber das Diastereomerenverhältnis wurde etwas schlechter, 1.9 : 1 zu Gunsten des gewünschten *cis*-Diastereomers **cis-256**.

Eine Hydrierung wurde mit 1 mol% Katalysatorbeladung durchgeführt (Eintrag 13), dabei war der Umsatz schlechter, aber das Diastereomerenverhältnis in etwa gleich wie zuvor (2.6 : 1). Die restlichen hier verwendeten Iridium-Komplexe zeigten wenig Umsatz zum gewünschten Produkt.

Die vorangegangenen Hydrierungen zeigten, dass bei verlängerten Reaktionszeiten bessere Umsätze jedoch auch mehr Nebenprodukte erhalten wurden, welche nicht identifiziert werden konnten. Daher wurde durch eine höhere Katalysatorbeladung und etwas kürzere Zeit die

## Platensimycin

Reaktion optimiert. Es wurde jeweils 4 mol% Katalysator verwendet und bei 50 bar H<sub>2</sub>-Druck, 40 °C und 42 h hydriert.



**Schema 5.9:** Hydrierung des tetracyclischen Dienons **56** mit 4 mol% Katalysatorbeladung.

**Tabelle 5.8:** Hydrierergebnisse für das tetracyclische Dienon **56**.

Eintrag	Katalysator <sup>a)</sup>	Komplex	Edukt <b>56</b> <sup>b)</sup>	Nebenpr. <b>261</b> <sup>b)</sup>	Produkte <b>256</b> <sup>b)</sup>	dr-Verhältnis cis/trans
1		<b>51a</b>	-	-	85.6%	1 : 40
2		<b>51k</b>	0.6%	-	9.2%	4.4 : 1
3		<b>51l</b>	25.8%	33.6%	13.6%	2.5 : 1
4		<b>51m</b>	49.3%	33.2%	8.0%	1.4 : 1
5		<b>73d</b>	72.7%	13.8%	3.5%	1.7 : 1
6		<b>73e</b>	45.6%	15.9%	3.4%	1.7 : 1
7		<b>67c</b>	0.3%	0.6%	79.1%	3.1 : 1
8		<b>67j</b>	0.1%	-	51.8%	1.6 : 1
9		<b>67l</b>	0.3%	2.7%	45.7%	1.2 : 1

a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701 oder Optima-5.



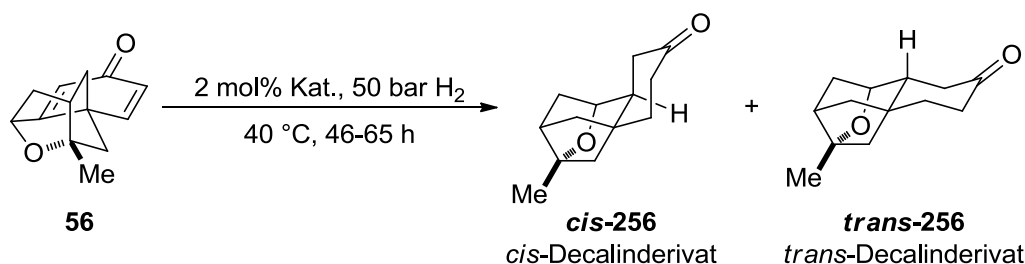
Die höhere Katalysatorbeladung zeigte keine Verbesserung der Ergebnisse. Es wurde nicht überall vollständiger Umsatz erreicht und die Diastereomerenverhältnisse blieben auch in etwa gleich wie zuvor.

Der ThrePHOX-Ligand **51a** in Eintrag 1 lieferte allerdings vollständigen Umsatz und ein Diastereomerenverhältnis von 1 : 40, allerdings zu Gunsten des ungewünschten *trans*-Decalins-Derivates **trans-256**.

### Hydrierungen mit verschiedenen Lösungsmitteln

Im Folgenden wurde der Einfluss verschiedener Lösungsmittel wie *tert*-Butylmethylether (TBME), 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP), Tetrahydrofuran (THF), Diethylether und Toluol studiert.

Die Hydrierungen wurden bei 50 bar, 40 °C, 46-65 h und mit 2 mol% Katalysator durchgeführt (Schema 5.10). Für diese Hydrierungen wurden ein ThrePHOX- (**51c**), ein Diazaphospholidin- (**67c**) und ein PHOX-Iridium-Komplex (**73e**) verwendet.



Schema 5.10: Hydrierung des tetracyclischen Dienons **56** mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 5.9: Hydrierergebnisse für das tetracyclische Dienon **56** in TBME.

Eintrag	Katalysator <sup>a)</sup>	Komplex	Edukt <b>56</b> <sup>b)</sup>	Nebenpr. <b>261</b> <sup>b)</sup>	Produkte <b>256</b> <sup>b)</sup>	<i>dr</i> -Verhältnis <i>cis/trans</i>
1		<b>51c</b>	38.5%	29.6%	23.9%	1.6 : 1
2		<b>67c</b>	-	7.5%	44.4%	2.6 : 1
3		<b>73e</b>	80.9%	6.8%	6.0%	3 : 1

a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701.

**Tabelle 5.10:** Hydrierergebnisse für das tetracyclische Dienon **56** in HFIP.

Eintrag	Katalysator <sup>a)</sup>	Komplex	Edukt <b>56</b> <sup>b)</sup>	Nebenpr. <b>261</b> <sup>b)</sup>	Produkte <b>256</b> <sup>b)</sup>	<i>dr</i> -Verhältnis <i>cis/trans</i>
1		<b>51c</b>	12.8%	50.9%	33.8%	1.7 : 1
2		<b>67c</b>	9.9%	9.7%	48.6%	1 : 1
3		<b>73e</b>	66.7%	20.9%	11.1%	1.9 : 1

a) Als Gegenion wurde X = BAR<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701.

**Tabelle 5.11:** Hydrierergebnisse für das tetracyclische Dienon **56** in THF.

Eintrag	Katalysator <sup>a)</sup>	Komplex	Edukt <b>56</b> <sup>b)</sup>	Nebenpr. <b>261</b> <sup>b)</sup>	Produkte <b>256</b> <sup>b)</sup>	<i>dr</i> -Verhältnis <i>cis/trans</i>
1		<b>51c</b>	21.1%	32.2%	18.7%	1.2 : 1
2		<b>67c</b>	0.2%	-	47.8%	2.2 : 1
3		<b>73e</b>	37.9%	35.2%	19.1%	1 : 1

a) Als Gegenion wurde X = BAR<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701.

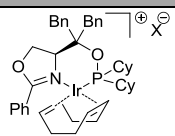
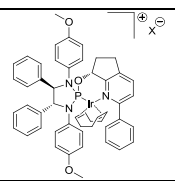
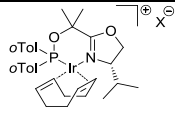
**Tabelle 5.12:** Hydrierergebnisse für das tetracyclische Dienon **56** in Diethylether.

Eintrag	Katalysator <sup>a)</sup>	Komplex	Edukt <b>56</b> <sup>b)</sup>	Nebenpr. <b>261</b> <sup>b)</sup>	Produkte <b>256</b> <sup>b)</sup>	<i>dr</i> -Verhältnis <i>cis/trans</i>
1		<b>51c</b>	85.0%	10.8%	1.1%	1.7 : 1
2		<b>67c</b>	-	20.2%	44.2%	1.5 : 1
3		<b>73e</b>	84.0%	12.4%	2.1%	2.6 : 1

a) Als Gegenion wurde X = BAR<sub>F</sub> verwendet.

b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701.

**Tabelle 5.13:** Hydrierergebnisse für das tetracyclische Dienon **56** in Toluol.

Eintrag	Katalysator <sup>a)</sup>	Komplex	Edukt <b>56</b> <sup>b)</sup>	Nebenpr. <b>261</b> <sup>b)</sup>	Produkte <b>256</b> <sup>b)</sup>	<i>dr</i> -Verhältnis <i>cis/trans</i>
1		<b>51c</b>	29.9%	30.5%	27.2%	2.5 : 1
2		<b>67c</b>	0.8%	9.5%	69.9%	4.2 : 1
3		<b>73e</b>	93.2%	4.3%	2.5%	3 : 1

 a) Als Gegenion wurde X = BAr<sub>F</sub> verwendet.

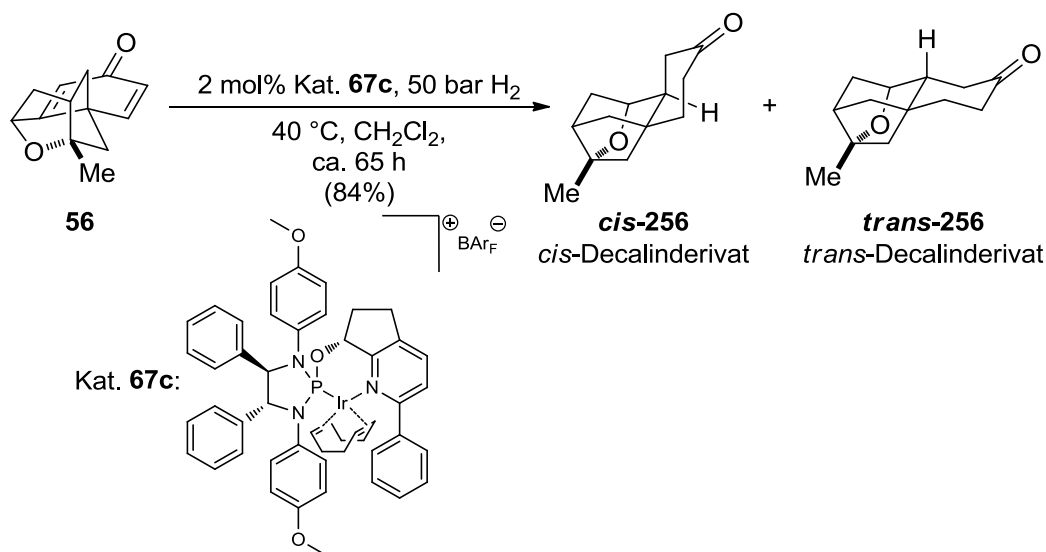
b) Umsatzbestimmung mittels achiraler GC: Restek Rtx-1701.

Diese Hydrierungen wurden in TBME (Tabelle 5.9), in HFIP (Tabelle 5.10), in THF (Tabelle 5.11), in Diethylether (Tabelle 5.12) und Toluol (Tabelle 5.13) durchgeführt. Die verschiedenen Lösungsmittel zeigten allerdings schlechtere Diastereomerenverhältnisse im Vergleich zu den bereits durchgeführten Hydrierungen in Dichlormethan. Die Umsätze waren je nach Komplex und je nach Lösungsmittel unterschiedlich. Das beste Ergebnis wurde mit 69.9% Produkt und einem Diastereomerenverhältnis von 4.2 : 1 zu Gunsten des gewünschten *cis*-Decalinderivates **cis-256** in Toluol erhalten (Tabelle 5.13, Eintrag 2).

Schlussendlich blieben hier keine weiteren Möglichkeiten mehr, die Hydrierung des Dienons **56** zu optimieren. Die Hydrierungen wurden bei verschiedenen H<sub>2</sub>-Drücken 2 bar, 50 bar und 100 bar, bei verschiedenen Temperaturen, RT und 40 °C, und bei verschiedenen Katalysatorbeladungen, 1 mol%, 2 mol% und 4 mol% durchgeführt. Ebenfalls wurden verschiedene Lösungsmittel, wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TBME, THF, Diethylether, 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol und Toluol getestet. Diese Hydrierungen wurden jeweils im 10 mg-Maßstab durchgeführt. Es wurde deshalb untersucht, ob sich die Ergebnisse der Hydrierungen in größerem Maßstab verbessern lassen.

### 5.3 Hydrierungen des tetracyclischen Dienons **56** in größerem Maßstab

Die vermeintlich besten Bedingungen wurden mit einem Wasserstoffdruck von 50 bar, einer Temperatur von 40 °C über ca. 65 h und mit 2 mol% Katalysatorbeladung gefunden. Als bestes Lösungsmittel wurde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgewählt. Als bester Katalysator stellte sich der Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **67c** heraus (Tabelle 5.7, Einträge 1,4 und 6) (Schema 5.11).



Schema 5.11: Hydrierung mit Iridium-Komplex **67c** von Dienon **56** in größerem Maßstab.

Die letzten Hydrierungen wurden in größerem Maßstab durchgeführt, mit 33.6 mg des tetracyclischen Dienons **56** unter den zuvor optimierten Bedingungen (2 mol% Katalysator, 50 bar Wasserstoffdruck in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 40 °C für ca. 65 h). Nach Aufarbeitung wurde 84% des Produktes **256** isoliert. Das Diastereomerenverhältnis betrug 40 : 1 zu Gunsten des gewünschten *cis*-Decalinderivates *cis*-**256**, gemäss NMR Analyse.<sup>[15]</sup>

Ein weiterer Ansatz wurde mit 100 mg tetracyclischen Dienon **56** durchgeführt (2 mol% Iridium-Komplex **67c**, 50 bar Wasserstoffdruck in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 40 °C für ca. 64 h). Der Umsatz war in diesem Fall nicht vollständig. Die Säulenchromatographie ergab das Produkt in 49% Ausbeute. Die GC-Analyse lieferte ein Diastereomerenverhältnis von 12.8 : 1 zu Gunsten des gewünschten *cis*-Decalinderivates *cis*-**256**.

## 5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden zwei Zwischenstufen der Synthese von Platensimycin **250** erfolgreich der Iridium-katalysierten Hydrierung unterzogen. Zuerst wurde der 6-Methoxy-3,4-dihydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester (**55**) als Substrat getestet und erfolgreich auch in größerem Maßstab hydriert. Der Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **67c** lieferte einen exzellenten Enantiomerenüberschuss von 99%. Insgesamt konnten 9.8 g hydriertes Produkt **146** erhalten werden, was einer Gesamtausbeute von 96% entsprach (Abbildung 5.3).

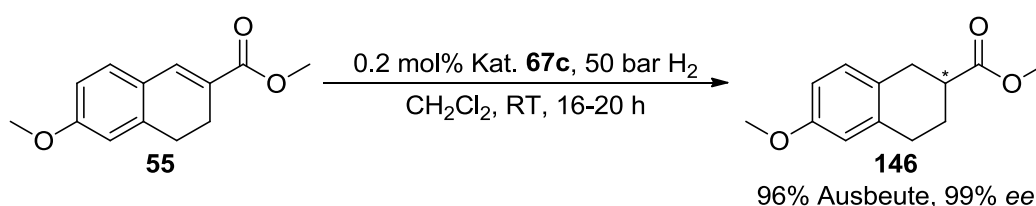
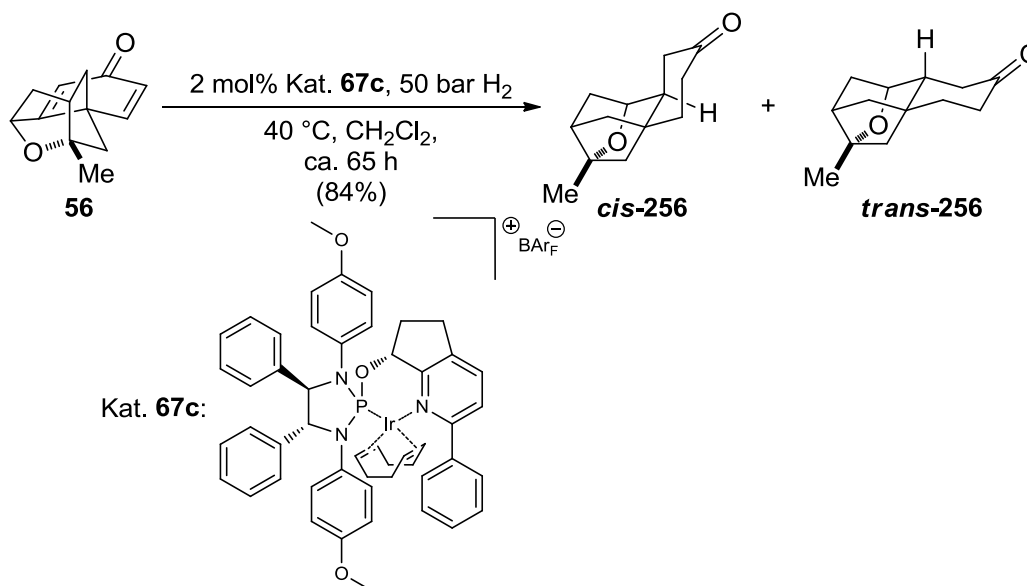


Abbildung 5.3: Ausbeute und Enantiomerenüberschuss von Substrat **146**.

Die Hydrierung der zweiten Zwischenstufe ist eine diastereoselektive Hydrierung des tetracyclischen Dienons **56**. Als Hydrierprodukte entstehen die Decalinderivate **256**, wobei das *cis*-Decalinderivat *cis*-**256** das gewünschte Produkt darstellt (Schema 5.11).



Schema 5.11: Hydrierung von Dienon **56** mit Iridium-Komplex **67c** in größerem Maßstab.

Das sterisch anspruchsvolle Substrat **56**, welches schwer zu hydrieren war, konnte schlussendlich mit einem zufriedenstellenden Ergebnis umgesetzt werden. Hierzu wurde das Edukt mit 2 mol% Katalysatorbeladung in Dichlormethan, bei 40 °C mit 50 bar Wasserstoffdruck für ca. 60 Stunden hydriert. Das gewünschte Produkt konnte mit einer

Ausbeute von 84% und einem Diastereomerenverhältnis von 40 : 1 zu Gunsten des gewünschten *cis*-Decalinderivates **cis-256** erhalten werden.

Aufgrund der geringen Substratmenge, die vorhanden war, konnten keine weiteren Untersuchungen durchgeführt werden.

Dieser Teil der Arbeit wurde bereits mit *J. Mulzer* und *K. Tiefenbacher* in *Tetrahedron* **2010**, 66, 6508-6513 veröffentlicht.<sup>[16]</sup>

Die gezeigte Syntheseroute von *J. Mulzer* bedarf sicherlich noch weiterer Optimierungen, stellt aber eine gute Alternative zu den bisher bekannten Synthesewegen dar. Für die Zukunft bleibt abzuwarten, ob das Platensimycin **250** seine gestellten Erwartungen erfüllt und sich dieses neue Antibiotikum in präklinischen und klinischen Studien bewähren wird.<sup>[1c,17]</sup>

## 5.5 Literatur

- [1] (a) J. Wang, S. M. Soisson et. al., *Nature*, **2006**, 441, 358-361. (b) D. Häbich, F. von Nussbaum, *Chem. Med. Chem.* **2006**, 1, 951-954. (c) M. J. Smanski, R. M. Peterson, S. R. Rajski, B. Shen, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **2009**, 53, 4, 1299-1304. (d) S. B. Singh, H. Jayasuriya, J. G. Ondeyka, K. B. Herath, C. Zhang, D. L. Zink, N. N. Tsou, R. G. Ball, A. Basilio, O. Genilloud, M. T. Diez, F. Vicente, F. Pelaez, K. Young, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11916-11920; *J. Am. Chem. Soc. (Addition/Correction)* **2006**, 128, 15547. (e) S. B. Singh, K. B. Herath, J. Wang, N. Tsou, R. G. Ball, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 5429-5433. (f) S. B. Singh, K. B. Herath, C. Zhang, H. Jayasuriya, J. G. Ondeyka, D. L. Zink, B. Burgess, J. Wang, *Org. Lett.* **2008**, 10, 1699-1702. (g) S. B. Singh, C. Zhang, J. Ondeyka, D. L. Zink, B. Burgess, J. Wang, *Chem. Commun.* **2008**, 5034-5036. (h) S. B. Singh, H. Jayasuriya, K. B. Herath, J. G. Ondeyka, D. L. Zink, B. Burgess, J. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3648-3651. (i) S. B. Singh, J. Wang, A. Basilio, O. Genilloud, P. Hernandez, J. R. Tormo, PCT WO 2005009391, **2005**.
- [2] K. C. Nicolaou, A. Li, D. J. Edmonds, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7086-7090.
- [3] (a) K. C. Nicolaou, D. J. Edmonds, A. Li, G. S. Tria, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3942-3945. (b) K. C. Nicolaou, A. Li, D. J. Edmonds, G. S. Tria, S. P. Ellery, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16905-16918. (c) K. C. Nicolaou, Y. Tang, J. Wang, *Chem. Commun.* **2007**, 19, 1922-1923. (d) K. C. Nicolaou, D. Pappo, K. Y. Tsang, R. Gibe, D. Y.-K. Chen, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 944-946. (e) K. C. Nicolaou, J. S. Chen, D. J. Edmonds, A. A. Estrada, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 660-719.
- [4] B. B. Snider, Y. Zou, C.-H. Chen, C. D. Taylor, B. M. Foxmann, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1825-1828.
- [5] H. Yamamoto, P. Li, J. N. Payette, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9534-9535.
- [6] (a) E. J. Corey, G. Lalic, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4921-4923. (b) E. J. Corey, Y.-Y. Yeung, *Org. Lett.* **2008**, 10, 3877-3878.
- [7] E. Lee, C. H. Kim, K. P. Jang, S. Y. Choi, Y. K. Chung, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4009-4011.
- [8] J. Matsuo, K. Takeuchi, H. Ishibashi, *Org. Lett.* **2008**, 10, 4049-4052.
- [9] A. K. Ghosh, K. Xi, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1163-1170.
- [10] J. T. Njardarson, N. A. McGrath, E. S. Bartlett, S. Sittihan, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8543-8546.
- [11] D. Lee, S. Y. Yun, J.-C. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8413-8415.
- [12] (a) J. Mulzer, K. Tiefenbacher, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8074-8075. (b) J. Mulzer, K. Tiefenbacher, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2548-2555.
- [13] P. Anantha Reddy, G. S. Krishna Rao, *Indian J. Chem. Sect. B* **1981**, 20, 100.
- [14] (a) S. Dey, D. Mal, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 5483-5486. (b) J. R. Zoeller, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4716-4719. (c) T. Yanagi, K. Kikuchi, H. Takeuchi, T. Ishikawa, T. Nishimura, T. Kamijo, I. Yamamoto, *Chem. Pharm. Bull.* **2001**, 49, 340-344. (d) P. K. Datta, C. Yau, T. S. Hopper, B. L. Yvon, J. L. Charlton, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8606-8611. (e) Y. Asano, M. Yamashita, K. Nagai, M. Kuriyama, K. Yamada, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8493-8495.
- [15] Die NMR-Analytik wurde von K. Tiefenbacher an der Universität Wien durchgeführt.
- [16] J. Mulzer, K. Tiefenbacher, L. Tröndlin, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **2010**, 66, 6508-6513.
- [17] (a) X. Lu, Q. You, *Curr. Med. Chem.* **2010**, 17, 1139-1153. (b) Y. Chen, M. J. Smanski, B. Shen, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2010**, 86, 19-25.





## 6. Hydrierung von Aliskiren-Bausteinen

### 6.1 Allgemeines

Hypertonie, besser bekannt als Bluthochdruck, gehört zu den wichtigsten Ursachen für kardiovaskuläre Erkrankungen, welche weltweit die Todesursache Nummer eins darstellen. Mit Aliskiren wurde ein neuartiger Wirkstoff entwickelt, der die erste neue Substanzklasse (Direkte Renin Inhibitoren / DRI) im Bereich der Hypertonie seit mehreren Jahren darstellt. Aliskiren kontrolliert das Renin System, eines der wichtigsten blutdruckregulierenden Systemen im Organismus, und senkt den Blutdruck signifikant.<sup>[1]</sup>

Schon 1957 wurden drei mögliche Wege postuliert, mittels deren das Renin-Angiotensin System (RAS) blockiert werden könnte:

1. Inhibierung des Angiotensin-Converting-Enzyms (ACE).
2. Direkte Beeinflussung des Angiotensin II (Ang II).
3. Inhibierung des Kreislauf Enzyms Renin, dass die initiiierende und somit geschwindigkeitsbestimmende Substanz darstellt.

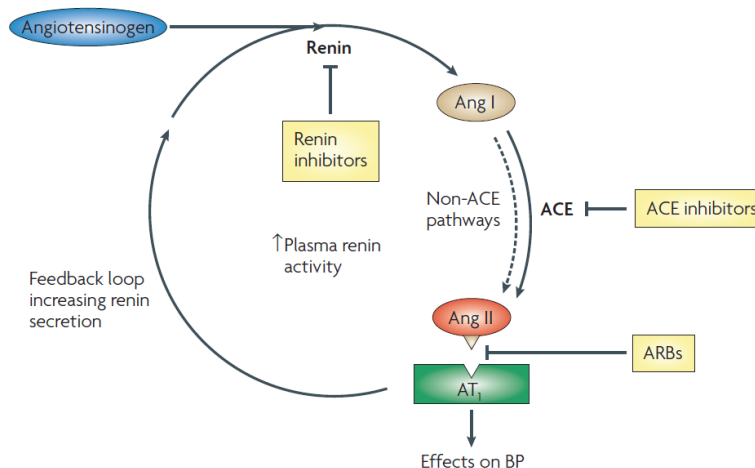
In den letzten 50 Jahren wurden hauptsächlich ACE-Inhibitoren und Angiotensin II Rezeptorblocker zur Regulierung des Blutdrucks entwickelt.<sup>[2]</sup>

Mit Aliskiren wurde ein neuartiges Antihypertensivum entwickelt, das am Renin-Angiotensin-System ganz am Anfang der Angiotensin II-Biosynthese ansetzt.

Da Renin das Schlüssel- und geschwindigkeitsbegrenzende Enzym der Angiotensin II-Biosynthese ist, wurde es bereits länger beforscht als ACE-Hemmer und Ang I-Antagonisten. Der einzige, aber entscheidende Nachteil der Renin-Inhibitoren, oder auch Renin-Hemmer, gegenüber den ACE-Hemmern oder Ang I-Antagonisten war bisher die mangelnde orale Bioverfügbarkeit, da alle bisherigen Derivate peptidischen Ursprungs waren und bereits vor ihrer Resorption zerstört wurden. Mit Aliskiren ist nun erstmals ein oral bioverfügbarer Renin-Inhibitor vorhanden, der beim Menschen wirksam ist.

Die Hemmung des Renin-Angiotensin-Aldosteron-Systems (RAAS) an der Renin-Position verspricht Vorteile gegenüber der bislang gebräuchlichen Hemmung an der ACE-Stelle. Die Aktivität des Enzyms Renin ist als Schrittmacher entscheidend für alle nachfolgenden Stufen

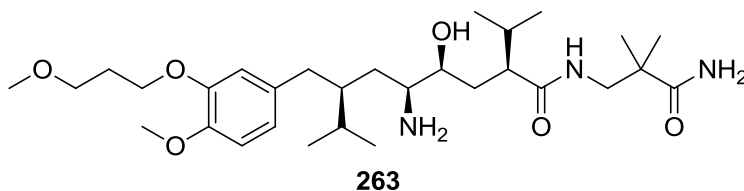
des Systems, denn Renin spaltet aus Angiotensinogen das noch inaktive Angiotensin I (Ang I) ab, das unter dem Einfluss des Angiotensin-Converting-Enzyms (ACE) ins biologisch aktive Angiotensin II (Ang II) umgewandelt wird (*Abbildung 6.1*).<sup>[3]</sup>



**Abbildung 6.1:** Renin-Angiotensin-Aldosteron-System (RAAS).

Mit dem direkten Renin-Hemmer Aliskiren gibt es heute bei Hypertonie eine zusätzliche Behandlungsmöglichkeit. Zudem ist der Wirkstoff vielversprechend für Patienten mit Herzinsuffizienz.

Aliskiren wurde aufgrund von Molecular-Modelling-Studien gefunden, die zum Ziel hatten, Verbindungen zu finden, welche an das Enzym Renin binden. Hierbei wurden insbesondere Moleküle gesucht, welche an das Rückgrat und die hydrophobe Oberfläche des großen Hohlraums von Renin andocken können (*Abbildung 6.2*).<sup>[4]</sup>



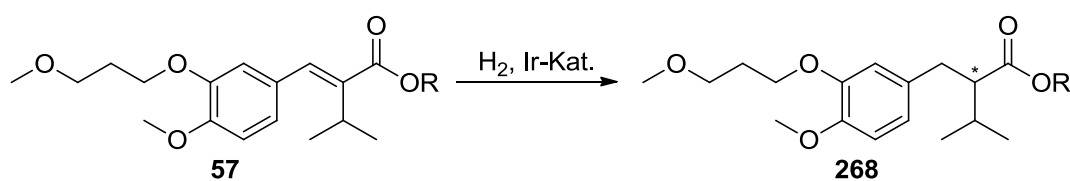
**Abbildung 6.2:** Aliskiren **263**.

Weitere Namen für Aliskiren **263** sind SPP100 oder mittlerweile der Markenname Rasilez<sup>®</sup>. Dessen IUPAC-Name lautet (2*S*,4*S*,5*S*,7*S*)-5-Amino-*N*-(2-carbamoyl-2-methylpropyl)-4-hydroxy-2-*iso*-propyl-7-[4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyl]-8-methylnonanamid.



## 6.2. Aufgabenstellung

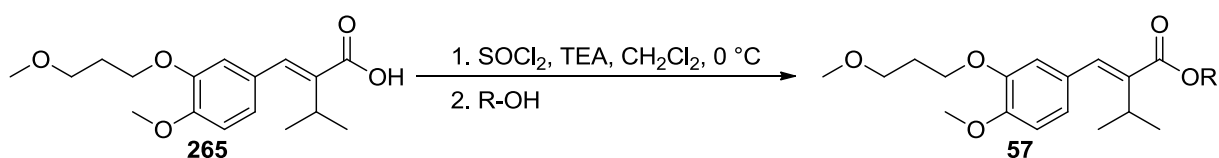
Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun die Iridium-katalysierte Hydrierung verschiedener Carbonsäureester **57** zur Einführung des stereogenen Zentrums untersucht werden. Ausgehend von der Carbonsäure **265** sollten zunächst verschiedene Carbonsäureester **57** hergestellt und anschließend der enantioselektiven Hydrierung unterzogen werden (*Schema 6.2*). Neben der Variation des Esterrestes R sollten auch verschiedene Katalysatoren getestet werden, um möglichst hohe Umsätze und Enantiomerenüberschüsse zu erzielen.



*Schema 6.2: Iridium-katalysierte Hydrierung von Carbonsäureestern 57.*

### 6.3 Synthese der $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester

Zur Herstellung der verschiedenen Carbonsäureester wurden mehrere Alkohole, namentlich Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol, *tert*-Butanol, Phenol, Cyclohexanol und Benzylalkohol verwendet.<sup>[7]</sup> Um die gewünschten Carbonsäureester **57** zu erhalten, wurde die ungesättigte Carbonsäure **265** *in situ* mit Thionylchlorid zum entsprechenden Säurechlorid umgesetzt, bevor die gewünschten Alkohole zugegeben wurden (Schema 6.3). Das Ausgangsmaterial **265** wurde von der Solvias AG zur Verfügung gestellt. Je nach verwendetem Alkohol waren die Reaktionszeiten unterschiedlich lang. Die erreichten Ausbeuten lagen bei 31-75%.



Schema 6.3: Veresterung von Carbonsäure **265** mit verschiedenen Alkoholen.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Carbonsäureester **269-275** sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Diese besitzen verschiedene sterische und elektronische Eigenschaften. Die jeweiligen Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

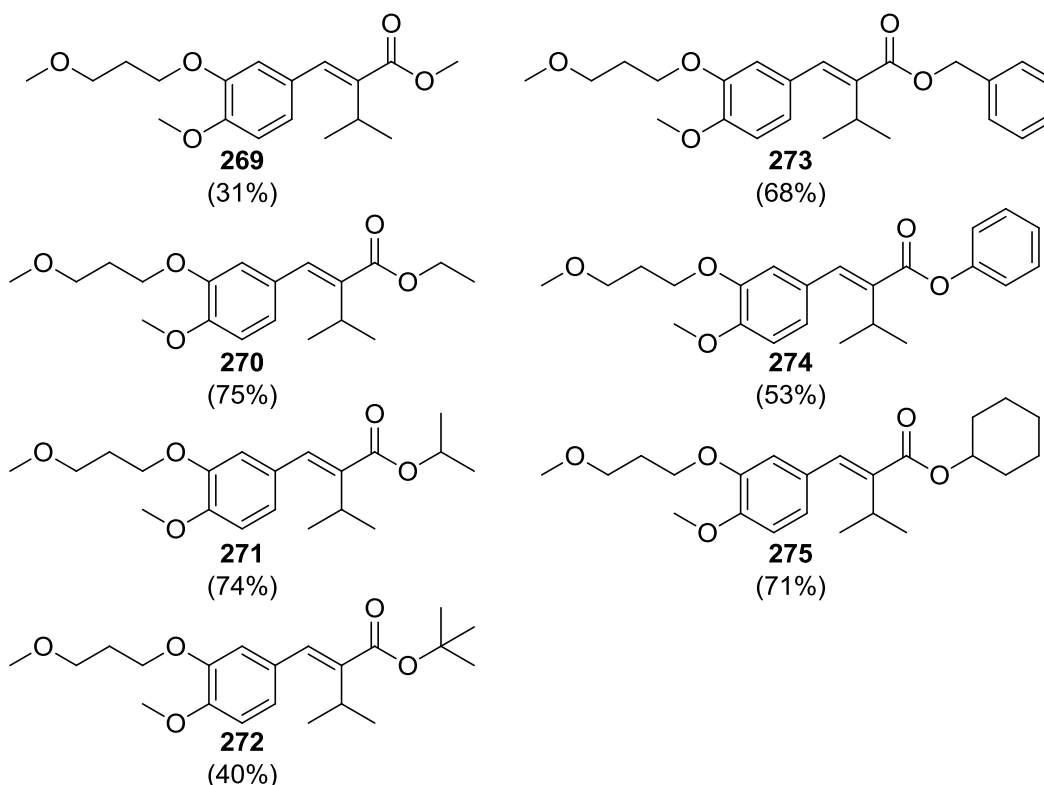


Abbildung 6.3: Hergestellte ungesättigte Carbonsäureester **269-275**.

## 6.4 Enantioselektive Hydrierung der Carbonsäureester 269-275

Die so erhaltenen Substrate **269-275** wurden der asymmetrischen Hydrierung unterzogen, wobei verschiedene Iridium-Komplexe eingesetzt wurden.

Es wurden exemplarische Phosphinit-,<sup>[8]</sup> Phosphinitimidazolin-,<sup>[9]</sup> Phosphinoimidazolin- (PHIM),<sup>[10]</sup> Pyridinylphosphinit-,<sup>[11]</sup> Diazaphospholidin-,<sup>[12]</sup> Phosphino-methyloxazolin-,<sup>[13]</sup> Phosphinooxazolin- (PHOX),<sup>[14]</sup> Threonylphosphinitoxazolin- (ThrePHOX),<sup>[8]</sup> heteroaromatische Phosphinooxazolin- (HetPHOX),<sup>[15]</sup> Phosphinopyrrolyloxazolin- (PyrPHOX),<sup>[16]</sup> Phosphinitoxazolin- (SimplePHOX),<sup>[17]</sup> Phospholanoxazolin- (PHOSOX)<sup>[18]</sup> und Oxazolinylferrocenylphosphin- (FOXAP)<sup>[19]</sup> Iridium-Komplexe verwendet.

Die hier gezeigten Ergebnisse entstanden in Zusammenarbeit mit Esther Hörmann, Frederik Menges und William J. Drury III. Einige Experimente wurden schon vor längerer Zeit durchgeführt, bei denen der Drehsinn der erhaltenen Produkte nicht bestimmt wurde.

Die nachfolgenden Resultate sind bezüglich der jeweils verwendeten Iridium-Komplexe angeordnet. Zuerst sind die Ergebnisse der PHOX-Komplexe in *Tabelle 6.1*, dann der PHIM- und Phosphinitimidazolin-Komplexe in *Tabelle 6.2*, der Phosphino-methyloxazolin-Komplexe in *Tabelle 6.3*, der Diazaphospholidin-Komplexe in *Tabelle 6.4*, der Pyridinylphosphinit-Komplexe in *Tabelle 6.5*, der ThrePHOX- und SimplePHOX-Komplexe in *Tabelle 6.6* und aller restlichen Komplexe in *Tabelle 6.7* gezeigt. In *Tabelle 6.8* wurde des Weiteren der Einfluss der Katalysatorbeladung untersucht.

Zuerst wurden anhand des Methyl- oder Ethylesters **269** bzw. **270** die verschiedenen Iridium-Komplexe getestet. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden dann die besten Katalysatoren ausgewählt und die weiteren Esterderivate untersucht.

Die GC- und HPLC-Analyse der verschiedenen Esterderivate wurde im Experimentellen Teil extra aufgeführt.

## 6.4.1 Hydrierungen mit Phosphinooxazolin-Iridium-Komplexen (PHOX)

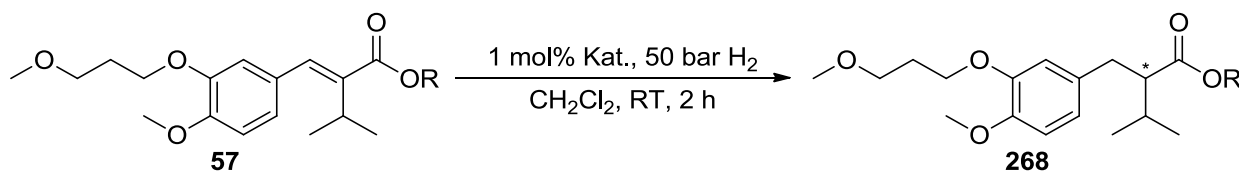
Schema 6.4: Hydrierung von Carbonsäureestern **57** mit PHOX-Liganden.

Tabelle 6.1: Hydrierergebnisse der PHOX-Liganden.

Eintrag	Struktur	Komplex	Ester	Umsatz [%]	ee [%]
1		<b>28a</b>	Me	> 99	65 (+) <sup>d)</sup>
2 <sup>a)</sup>		<b>28a</b>	Et	> 99	83 (+) <sup>e)</sup>
3		<b>28a</b>	<i>i</i> Pr	> 99	92 (+) <sup>e)</sup>
4		<b>28a</b>	<i>t</i> Bu	> 99 <sup>b)</sup>	99 (+) <sup>e)</sup>
5		<b>28a</b>	Bn	> 99	81 (+) <sup>e)</sup>
6		<b>28a</b>	Ph	> 99	78 (+) <sup>e)</sup>
7		<b>28a</b>	Cy	> 99	93 (+) <sup>e)</sup>
8		<b>28b</b>	Me	> 99	70 (+) <sup>e)</sup>
9		<b>28b</b>	Et	> 99	87 (+) <sup>e)</sup>
10		<b>28b</b>	<i>i</i> Pr	> 99	92 (+) <sup>e)</sup>
11		<b>28b</b>	<i>t</i> Bu	> 99 <sup>c)</sup>	99 (+) <sup>e)</sup>
12		<b>28b</b>	Bn	> 99	85 (+) <sup>e)</sup>
13		<b>28b</b>	Ph	93	72 (+) <sup>e)</sup>
14		<b>28b</b>	Cy	> 99	93 (+) <sup>e)</sup>
15		<b>28c</b>	Me	> 99	27 (+) <sup>d)</sup>
16		<b>28d</b>	Me	95	63 (+) <sup>d)</sup>

a) 0.5 mol% Katalysator, 24 h.

b) 24% gesättigte Carbonsäure als Nebenprodukt erhalten.

c) 31% gesättigte Carbonsäure als Nebenprodukt erhalten.

d) Experiment von W. J. Drury III durchgeführt.

e) Experiment von E. Hörmann durchgeführt.

Es wurden vier verschiedene PHOX-Komplexe **28a-d** verwendet, die sehr gute Ergebnisse lieferten. Eine Steigerung der Enantiomerenüberschüsse für die effizienteren Katalysatoren

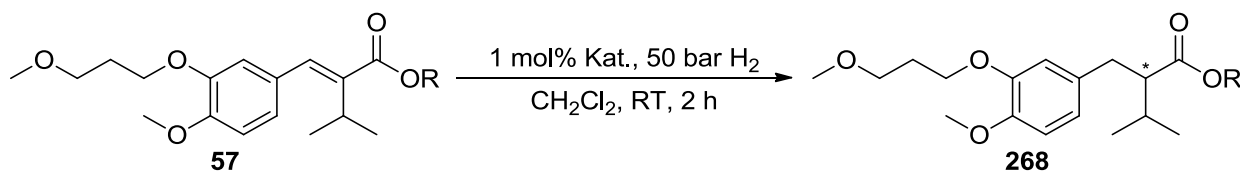
konnte erreicht werden, indem vom Methyl- **269**, über den Ethyl- **270** und *iso*-Propyl- **271** hin zum *tert*-Butylester **272** der sterische Anspruch dieser Funktionalität erhöht wurde. Der Benzyl- **273**, der Phenyl- **274** und der Cyclohexylester **275** lieferten hingegen schlechtere Enantiomerenüberschüsse.

Für den *tert*-Butylester **272** wurden mit 99% *ee* sehr gute Ergebnisse erzielt. Allerdings bleibt zu erwähnen, dass bei diesem Substrat ein Nebenprodukt zu beobachten war, nämlich 24% bzw. 31% der gesättigten Carbonsäure. Die Spaltung des *tert*-Butylesters ist vermutlich auf die Acidität der Iridium-Hydrid-Intermediate zurückzuführen.

Die Hydrierungen des *tert*-Butylesters **272** mit dem Iridium-Komplex **28a** wurde später mehrmals wiederholt, dabei schwankte das Ergebnis des Nebenproduktes zwischen ca. 5-24%. Der Enantiomerenüberschuss des Nebenproduktes wurde dabei auch bestimmt und betrug mehr oder weniger den gleichen Wert wie der des Produktes.



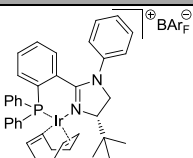
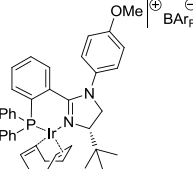
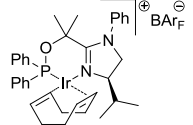
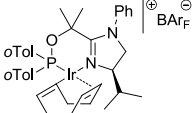
## 6.4.2 Hydrierungen mit Phosphinoimidazolin- und Phosphinitimidazolin-Komplexen



Schema 6.5: Hydrierung von Carbonsäureestern 57 mit PHIM- und Phosphinitimidazolin-Liganden.

Tabelle 6.2: Hydrierergebnisse der PHIM- und Phosphinitimidazolin-Liganden.

Eintrag	Struktur	Komplex	Ester	Umsatz [%]	ee [%]
1		<b>134a</b>	Me	> 99	85 (+) <sup>c</sup>
2		<b>134a</b>	Et	> 99	91 (+) <sup>d</sup>
3		<b>134a</b>	<i>i</i> Pr	98	97 (+) <sup>d</sup>
4		<b>134a</b>	<i>t</i> Bu	> 99 <sup>a)</sup>	99 (+) <sup>d</sup>
5		<b>134a</b>	Bn	> 99	90 (+) <sup>d</sup>
6		<b>134a</b>	Ph	81	91 (+) <sup>d</sup>
7		<b>134a</b>	Cy	> 99	98 (+) <sup>d</sup>
8		<b>134d</b>	Me	96	60 (+) <sup>c</sup>
9		<b>134d</b>	Et	> 99	74 (+) <sup>d</sup>
10		<b>134d</b>	<i>i</i> Pr	> 99	92 (+) <sup>d</sup>
11		<b>134d</b>	<i>t</i> Bu	> 99 <sup>b)</sup>	95 (+) <sup>d</sup>
12		<b>134d</b>	Bn	> 99	77 (+) <sup>d</sup>
13		<b>134d</b>	Ph	> 99	88 (+) <sup>d</sup>
14		<b>134d</b>	Cy	> 99	88 (+) <sup>d</sup>
15		<b>134e</b>	Me	95	63 (+) <sup>c</sup>
16		<b>134e</b>	Et	97	71 (+) <sup>d</sup>
17		<b>134e</b>	<i>i</i> Pr	58	81 (+) <sup>d</sup>
18		<b>134f</b>	Me	97	63 (+) <sup>c</sup>
19		<b>134f</b>	<i>i</i> Pr	97	88 (+) <sup>c</sup>
20		<b>134b</b>	Me	> 99	7 (+) <sup>d</sup>

Eintrag	Struktur	Komplex	Ester	Umsatz [%]	ee [%]
21		<b>134c</b>	Me	40	66 (+) <sup>d)</sup>
22		<b>134g</b>	Me	41	56 (+) <sup>c)</sup>
23		<b>133a</b>	Me	26	26 (-) <sup>d)</sup>
24		<b>133c</b>	Me	96	27 (-) <sup>d)</sup>

a) 13% gesättigte Carbonsäure als Nebenprodukt erhalten.

b) 13% gesättigte Carbonsäure als Nebenprodukt erhalten.

c) Experiment von F. Menges durchgeführt.

d) Experiment von E. Hörmann durchgeführt.

Die *Tabelle 6.2* zeigt die Resultate unter Verwendung von sieben verschiedenen Phosphinoimidazolin- (PHIM) **134a-g** (Eintrag 1-22) und zwei Phosphinitimidazolin-Komplexen **133a**, **133c** (Eintrag 23-24). Die PHIM-Komplexe zeigten ebenfalls sehr gute Ergebnisse. Es wurden in allen Fällen hohe Umsätze erreicht und es zeigte sich erneut eine Steigerung der Enantiomerenüberschüsse in der Reihe Methyl- **269**, Ethyl- **270**, *iso*-Propyl- **271** und *tert*-Butylester **272**. Die weiteren Derivate **273-275** zeigten wiederum schlechtere Ergebnisse. Für den *tert*-Butylester **272** wurden 99% *ee* erreicht (Eintrag 4), allerdings entstand auch hier wieder die gesättigte Carbonsäure als Nebenprodukt mit 13%. Auch hier war der Enantiomerenüberschuss des Nebenproduktes identisch mit dem des Produktes.

## 6.4.3 Hydrierungen mit Phosphino-methyloxazolin-Komplexen

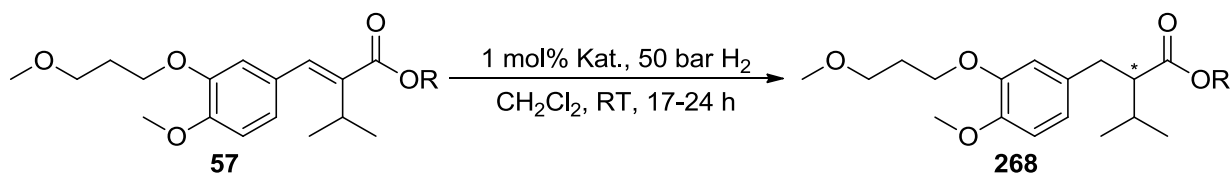
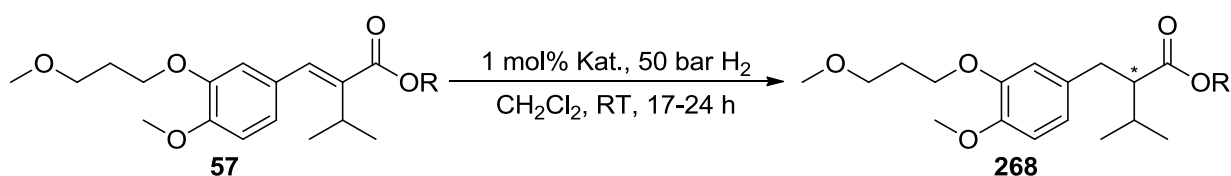
Schema 6.6: Hydrierung von Carbonsäureestern **57** mit Phosphino-methyloxazolin-Liganden.

Tabelle 6.3: Hydrierergebnisse für die Phosphino-methyloxazolin-Liganden.

Eintrag	Struktur	Komplex	Ester	Umsatz [%]	ee [%]
1		<b>247d</b>	Me	> 99	80 (+)
2		<b>247d</b>	Et	> 99	84 (+)
3		<b>247d</b>	<i>i</i> Pr	> 99	88 (+)
4		<b>247d</b>	<i>t</i> Bu	> 99	92 (+)
5		<b>247e</b>	Me	99	53 (+)
6		<b>247e</b>	Et	99	60 (+)
7		<b>247e</b>	<i>i</i> Pr	1	72 (–)
8		<b>247e</b>	<i>t</i> Bu	> 99	60 (+)
9		<b>247f</b>	Me	> 99	76 (+)
10		<b>247f</b>	Et	> 99	82 (+)
11		<b>247f</b>	<i>i</i> Pr	94	85 (+)
12		<b>247f</b>	<i>t</i> Bu	83	84 (+)
13		<b>247g</b>	Me	> 99	61 (+)
14		<b>247g</b>	Et	> 99	67 (+)
15		<b>247g</b>	<i>i</i> Pr	> 99	71 (+)
16		<b>247g</b>	<i>t</i> Bu	82	75 (+)
17		<b>247h</b>	Me	98	53 (+)
18		<b>247h</b>	Et	99	67 (+)
19		<b>247h</b>	<i>i</i> Pr	41	75 (+)
20		<b>247h</b>	<i>t</i> Bu	52	76 (+)
21		<b>247i</b>	Me	> 99	66 (+)
22		<b>247i</b>	Et	99	70 (+)
23		<b>247i</b>	<i>i</i> Pr	> 99	71 (+)
24		<b>247i</b>	<i>t</i> Bu	> 99	77 (+)

In der *Tabelle 6.3* wurden sechs verschiedene Phosphino-methyloxazolin-Komplexe **247d-i** verwendet. Die erzielten Umsätze zum gewünschten Produkt waren meistens vollständig. Auch hier wurde in vielen Fällen eine Steigerung der Selektivitäten durch Verwendung der sterisch anspruchsvolleren Ester erreicht. Bezüglich der Enantiomerenüberschüsse wurde bis zu 92% *ee* erreicht (Eintrag 4), was geringfügig schlechter ist als die jeweiligen Resultate der PHOX- und PHIM-Derivate.

#### 6.4.4 Hydrierungen mit Diazaphospholidin-Komplexen



*Schema 6.7: Hydrierung von Carbonsäureestern 57 mit Diazaphospholidin-Liganden.*

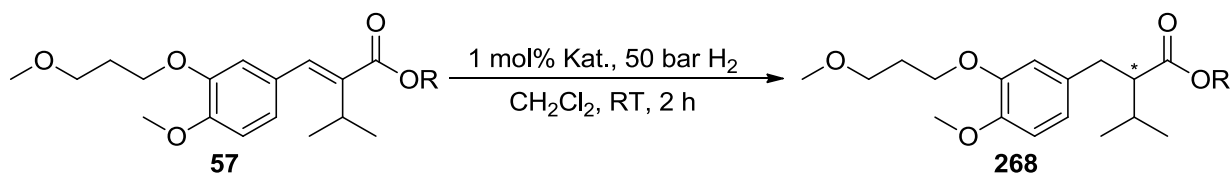
**Tabelle 6.4:** Hydrierergebnisse für die Diazaphospholidin-Liganden.

Eintrag	Struktur	Komplex	Ester	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%]
1		<b>67a</b>	Me	91	36 (–)
2		<b>67a</b>	Et	98	4 (–)
3		<b>67a</b>	<i>i</i> Pr	6	18 (–)
4		<b>67b</b>	Me	75	29 (+)
5		<b>67b</b>	Et	42	35 (+)
6		<b>67b</b>	<i>i</i> Pr	2	23 (+)
7		<b>67c</b>	Me	40	86 (–)
8		<b>67c</b>	Et	15	79 (–)
9		<b>67c</b>	<i>i</i> Pr	7	40 (–)
10		<b>67d</b>	Me	16	86 (+)
11		<b>67d</b>	Et	8	77 (+)
12		<b>67d</b>	<i>i</i> Pr	12	30 (+)
13		<b>67e</b>	Me	4	82 (–)
14		<b>67e</b>	Et	4	75 (–)
15		<b>67e</b>	<i>i</i> Pr	4	67 (–)

Eintrag	Struktur	Komplex	Ester	Umsatz [%]	ee [%]
16		<b>67f</b>	Me	17	60 (+)
17		<b>67f</b>	Et	16	52 (+)
18		<b>67f</b>	iPr	4	39 (+)
19		<b>67g</b>	Me	83	36 (+)
20		<b>67g</b>	Et	40	2 (+)
21		<b>67g</b>	iPr	4	37 (–)
22		<b>67h</b>	Me	> 99	34 (+)
23		<b>67h</b>	Et	> 99	33 (+)
24		<b>67h</b>	iPr	1	13 (+)
25		<b>67i</b>	Me	58	82 (–)
26		<b>67i</b>	Et	23	72 (–)
27		<b>67i</b>	iPr	4	42 (–)
28		<b>67j</b>	Me	61	75 (+)
29		<b>67j</b>	Et	29	70 (+)
30		<b>67j</b>	iPr	5	46 (+)
31		<b>67k</b>	Me	59	66 (–)
32		<b>67k</b>	Et	17	39 (–)
33		<b>67k</b>	iPr	6	47 (–)
34		<b>67l</b>	Me	20	83 (+)
35		<b>67l</b>	Et	13	77 (+)
36		<b>67l</b>	iPr	2	62 (+)

Es wurden in *Tabelle 6.4* zwölf verschiedene Diazaphospholidin-Komplexe **67a-l** verwendet, welche bereits ausführlich in Kapitel 2 untersucht wurden. Dort zeigten diese Katalysatoren sehr gute Resultate bei der Hydrierung von ungesättigten Carbonsäureestern. Für die hier eingesetzten Substrate war dies jedoch nicht der Fall. Es war in diesen Fällen sogar schwierig, überhaupt volle Umsätze zu erreichen. In den meisten Fällen konnte weiterhin beobachtet werden, dass, entgegen den bisherigen Erfahrungen, die Enantiomerenüberschüsse und auch die Umsätze in der Reihe vom Methyl- **269** über den Ethyl- **270** hin zum *iso*-Propylester **271** zurückgingen. Dieser Trend könnte auf eine zunehmende sterische Überfrachtung des katalytisch aktiven Iridiumzentrums zurückzuführen sein. Bei einem Umsatz von nur 40% lag der beste erzielte Enantiomerenüberschuss bei 86% (Eintrag 7).

## 6.4.5 Hydrierungen mit Pyridinylphosphinit-Komplexen



Schema 6.8: Hydrierung von Carbonsäureestern 57 mit Pyridinylphosphinit-Liganden.

Tabelle 6.5: Hydrierergebnisse für die Pyridinylphosphinit-Liganden.

Eintrag	Struktur	Komplex	Ester	Umsatz [%]	ee [%]
1		<b>72f</b>	Me	1.5	11 (+) <sup>b)</sup>
2		<b>72f</b>	Et	2	3 (+) <sup>b)</sup>
3		<b>72f</b>	<i>i</i> Pr	0.2	n.d. <sup>a) b)</sup>
4		<b>72b</b>	Me	61	66 (-) <sup>b)</sup>
5		<b>72b</b>	Et	65	36 (-) <sup>b)</sup>
6		<b>72c</b>	Me	77	34 (-) <sup>b)</sup>
7		<b>72k</b>	Me	> 99	54 (+) <sup>b)</sup>
8		<b>276a</b>	Me	34	35 <sup>c)</sup>
9		<b>276b</b>	Me	96	43 <sup>c)</sup>
10		<b>276c</b>	Me	> 99	57 <sup>c)</sup>
11		<b>276d</b>	Me	> 99	55 <sup>c)</sup>
12		<b>276e</b>	Me	79	25 <sup>c)</sup>

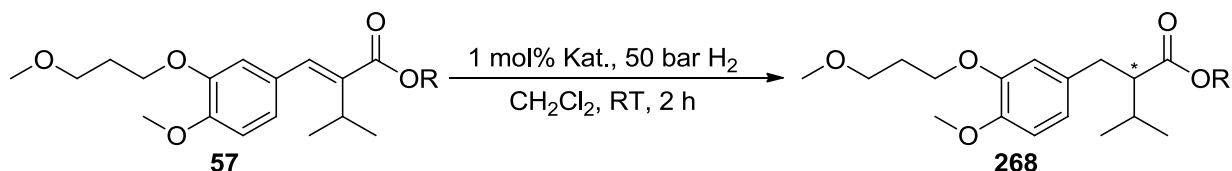
a) Not determined, wurde nicht gemessen.

b) Experiment von E. Hörmann durchgeführt.

c) Experiment von W. J. Drury III durchgeführt.

Tabelle 6.5 zeigt die Ergebnisse für neun Pyridinylphosphinit-Komplexe. Diese zeigten in Ausnahmefällen vollständige Umsätze. Das beste Resultat war bei vollständigem Umsatz eine Selektivität von 57% *ee* (Eintrag 10). Des Weiteren wurde bei einem Umsatz von 61% ein Enantiomerenüberschuss von 66% gemessen (Eintrag 4). Wegen der unbefriedigenden Ergebnisse wurden für diese Komplexe keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

#### 6.4.6 Hydrierungen mit ThrePHOX- und SimplePHOX-Komplexen



Schema 6.9: Hydrierung von Carbonsäureestern **57** mit ThrePHOX- und SimplePHOX-Liganden.

Tabelle 6.6: Hydrierergebnisse für die ThrePHOX- und SimplePHOX-Liganden.

Eintrag	Struktur	Komplex	Ester	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%]
1		<b>51a</b>	Me	> 99	45 (–) <sup>a)</sup>
2		<b>51b</b>	Me	95	28 (+) <sup>b)</sup>
3		<b>51l</b>	Me	72	28 (–) <sup>b)</sup>
4		<b>51n</b>	Me	98	51 (–) <sup>c)</sup>
5		<b>51m</b>	Me	49	20 (–) <sup>c)</sup>
6		<b>51o</b>	Me	> 99	51 (–) <sup>c)</sup>
7		<b>73a</b>	Me	78	45 (+) <sup>b)</sup>
8		<b>73e</b>	Me	94	35 (+) <sup>b)</sup>

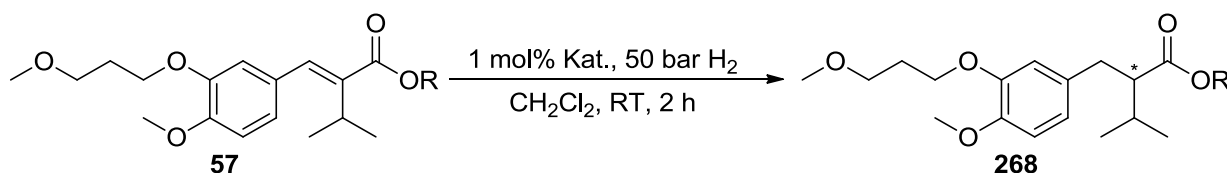
a) Experiment von W. J. Drury III durchgeführt.

b) Experiment von E. Hörmann durchgeführt.

c) Experiment von F. Menges durchgeführt.

In der *Tabelle 6.6* wurden sechs verschiedene ThrePHOX- **51a,b,l-o** und zwei SimplePHOX-Komplexe **73a,e** mit Hilfe des Methylesters **269** getestet. Das beste Ergebnis wurde bei vollständigem Umsatz mit einem moderaten Enantiomerenüberschuss von 51% erzielt (Eintrag 6).

#### 6.4.7 Hydrierungen mit anderen Katalysatoren



*Schema 6.10: Hydrierung von Carbonsäureestern **57** mit anderen Liganden.*

Es wurden ein FOXAP-, ein PyrPHOX-, ein HetPHOX-, ein Oxazolin-diazaphospholidin- und ein PHOSOX-Komplex eingesetzt.

**Tabelle 6.7:** Hydrierergebnisse für die anderen Liganden.

Eintrag	Struktur	Komplex	Ester	Umsatz [%]	ee [%]
1		<b>277a</b>	Me	> 99	74 (+) <sup>a)</sup>
2		<b>277a</b>	Et	> 99	85 (+) <sup>a)</sup>
3		<b>277a</b>	iPr	> 99	90 (+) <sup>a)</sup>
4		<b>278a</b>	Me	> 99	68 (+) <sup>b)</sup>
5		<b>278a</b>	iPr	> 99	83 <sup>b)</sup>
6		<b>279a</b>	Me	> 99	76 (+) <sup>b)</sup>
7		<b>279a</b>	iPr	> 99	88 <sup>b)</sup>
8		<b>84a</b>	Me	3	46 (+) <sup>a)</sup>
9		<b>84a</b>	Et	2	58 (+) <sup>a)</sup>
10		<b>84a</b>	iPr	1	77 (+) <sup>a)</sup>
11		<b>280a</b>	Me	> 99	22 (+) <sup>a)</sup>

a) Experiment von E. Hörmann durchgeführt.

b) Experiment von F. Menges durchgeführt.

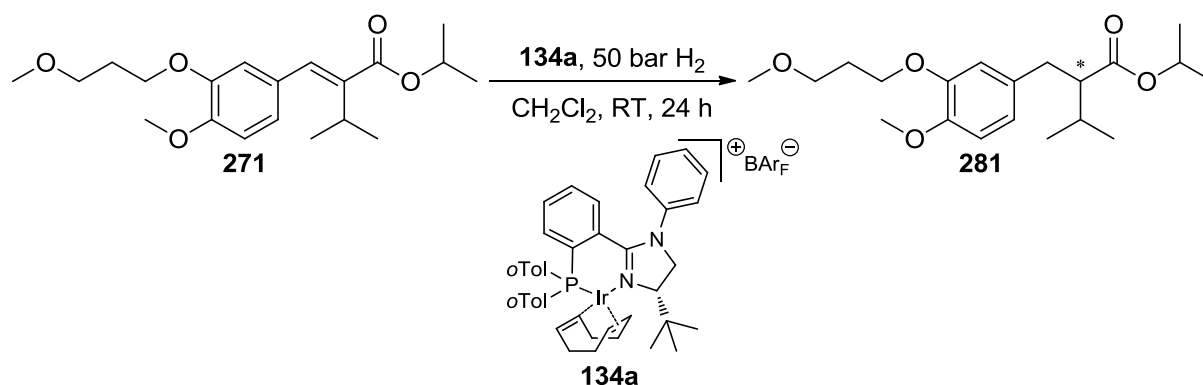
In der *Tabelle 6.7* sind die Resultate aller anderen Katalysatoren aufgeführt. Mit dem FOXAP-Komplex **277a** wurde in der Hydrierung des *iso*-Propylesters **271** bei vollständigem Umsatz 90% *ee* erreicht (Eintrag 3). Der PyrPHOX **278a** mit 83% *ee* (Eintrag 5) und der HetPHOX **279a** mit 88% *ee* (Eintrag 7) erwiesen sich ebenfalls als sehr erfolgreich.



Allerdings waren diese weniger effizient als die bereits zuvor erwähnten PHOX- und PHIM-Komplexe. Der Oxazolin-diazaphospholidin-Komplex **84a** erreichte lediglich einen Umsatz von 3% (Eintrag 8) und der PHOSOX **280a** bei vollständigem Umsatz lediglich enttäuschende 22% *ee* (Eintrag 11).

#### 6.4.8 Reduzierung der Katalysatorbeladung

Zuletzt wurde der erfolgreiche Phosphinoimidazolin-Komplex **134a** (PHIM) bei reduzierten Katalysatorbeladungen untersucht. Die Hydrierungen wurden dabei jeweils 24 h unter Verwendung des *iso*-Propylester **271** durchgeführt.



**Schema 6.11:** Iridium-katalysierte Hydrierung von *iso*-Propylester **271** mit PHIM-Komplex **134a**.

**Tabelle 6.8:** Hydrierergebnisse der reduzierten Katalysatorbeladung mit Komplex **134a**.<sup>a)</sup>

Eintrag	Katalysatorbeladung	Komplex	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%]
1	1.0 mol% <sup>b)</sup>	<b>134a</b>	> 99	97 (+)
2	0.3 mol%	<b>134a</b>	> 99	96 (+)
3	0.2 mol%	<b>134a</b>	> 99	96 (+)
4	0.1 mol%	<b>134a</b>	85	97 (+)
5	0.05 mol%	<b>134a</b>	15	96 (+)

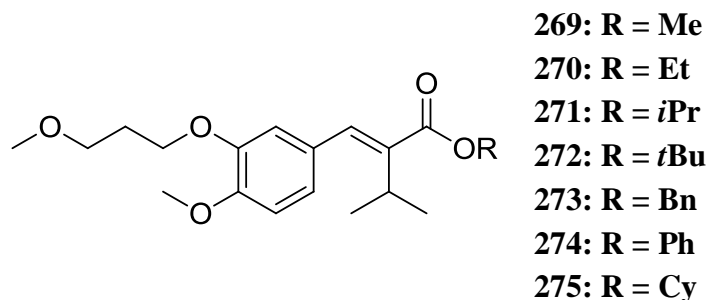
a) Experimente von E. Hörmann durchgeführt.

b) nach 2 h Reaktionszeit.

Die hierbei gewonnenen Ergebnisse sind in *Tabelle 6.8* aufgeführt. Mit 1 mol% PHIM-Iridium-Komplex **134a** wurde 97% *ee* erreicht und auch bei 0.3, 0.2, 0.1 und 0.05 mol% Katalysatorbeladung blieben die Enantiomerenüberschüsse mit 96-97% *ee* praktisch identisch, wobei allerdings die Umsätze zurückgingen. Mit 0.2 mol% Katalysatorbeladung wurde gerade noch ein vollständiger Umsatz erreicht, bei geringerer Katalysatorbeladung ging der Umsatz auf 85% bzw. 15% zurück.

## 6.5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sieben unterschiedliche Ester **269-275** als Aliskirenvorstufen hergestellt und anschließend enantioselektiv hydriert (*Abbildung 6.4*).



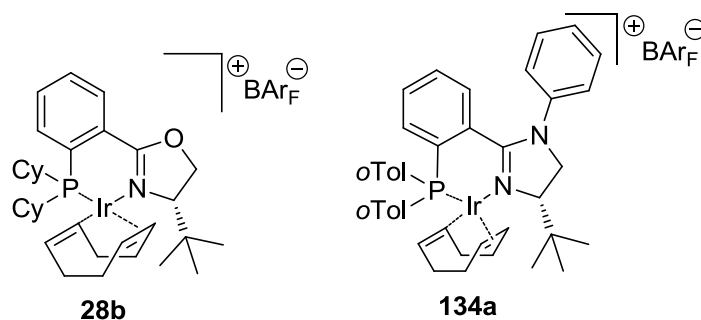
*Abbildung 6.4: Ungesättigte Carbonsäureester 269-275.*

Es wurde gezeigt, dass in der Iridium-katalysierten Hydrierung dieser Ester **269-275** Enantiomerenüberschüsse von bis zu 99% erreicht werden konnten. Die besten Ergebnisse wurden unter Verwendung des *tert*-Butylesters **272** als Substrat erzielt, wobei allerdings die gesättigte Carbonsäure als Nebenprodukt auftrat. Das Nebenprodukt zeigte allerdings mehr oder weniger den gleichen Enantiomerenüberschuss als das Produkt.

In wenigen Fällen wurde festgestellt, dass sich die Umsätze und Enantioselektivitäten mit zunehmendem sterischem Anspruch des Estersubstituenten verschlechterten (vgl. *Tabelle 6.4*). In anderen Fällen verbesserten sich die Enantioselektivitäten in derselben Reihe jedoch auf bis zu 99% (vgl. *Tabelle 6.1* und *Tabelle 6.2*).

Der Cyclohexylester **275** ermöglichte ebenfalls gute Ergebnisse, je nach verwendetem Iridium-Komplex bis zu 98% *ee*. Für den Phenyl- **274** bzw. Benzylester **273** wurden bis maximal 91% *ee* gemessen (vgl. *Tabelle 6.1* und *Tabelle 6.2*).

Als geeignetste Katalysatorklasse für diese Substrate stellten sich schlussendlich der PHOX-Komplex **28b** und der PHIM-Komplexe **134a** heraus (*Abbildung 6.5*). Diese lieferten vollständige Umsätze und Enantiomerenüberschüsse von über 90%, bei Verwendung des *tert*-Butylesters **272** sogar bis zu 99% *ee*.



**Abbildung 6.5:** Erfolgreichste PHOX- und PHIM-Iridium-Komplex.

Im Laufe der Untersuchung zur Katalysatorbeladung wurde gezeigt, dass auch bei geringeren Mengen an Iridium-Komplex die Enantiomerenüberschüsse unverändert blieben. Die Katalysatorbeladung konnte somit bis auf 0.2 mol% reduziert werden bei immer noch vollständigem Umsatz und 96% *ee* (vgl. *Tabelle 6.8*).

## 6.6 Literatur

- [1] (a) J. M. Wood, C. R. Schnell, F. Cumin, J. Menard, R. L. Webb, *Journal of Hypertension* **2005**, *23*, 417-426. (b) A. H. Gradman, R. E. Schmieder, R. L. Lins, J. Nussberger, Y. Chiang, M. P. Bedigian, *Circulation* **2005**, *111*, 1012-1018. (c) J. Nussberger, G. Wuerzner, C. Jensen, H. R. Brunner, *Hypertension* **2002**, *39*, 1-8.
- [2] A. H. Gradman, R. Kad, *Journal of the American College of Cardiology* **2008**, *51*, 519-528.
- [3] (a) P. Dominiak, *Cardiovasc* **2002**, *2*, 56-57. (b) C. Jensen, P. Herold, H. R. Brunner, *Nature Review* **2008**, *7*, 399-410. (c) <http://www.medknowledge.de/neu/2005/I-2005-15-aliskiren.htm>. (d) <http://www3.apoverlag.at/pdf/files/OAZ/OAZ-2005/OAZ-2005-10.pdf>. (e) *KBV Wirkstoff Aktuell* Ausgabe 01/**2008**.
- [4] J. M. Wood, J. K. Maibaum, J. Rahuel, M. G. Grütter, N. C. Cohen, V. Rasetti, H. Rüger, R. Göschke, S. Stutz, W. Fuhrer, W. Schilling, P. Rigollier, Y. Yamaguchi, F. Cumin, H.-P. Baum, C. R. Schnell, P. Herold, R. Mah, C. Jensen, E. O'Brien, A. Stanton, M. P. Bedigian, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2003**, *308*, 698-705.
- [5] (a) J. K. Maibaum, W. Schilling, S. Stutz, P. Rigollier, Y. Yamaguchi, N. C. Cohen, P. Herold, EP 0 678 503 A1, **1995**. (b) R. Göschke, J. K. Maibaum, W. Schilling, S. Stutz, P. Rigollier, Y. Yamaguchi, N. C. Cohen, P. Herold, U.S. Patent 97/5,664,445, **1997**. (c) P. Herold, S. Stutz, WO 02/08172 A1, **2002**. (d) R. Göschke, N. C. Cohen, J. M. Wood, J. Maibaum, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, *7*, 2735-2740. (e) H. Rüeger, S. Stutz, R. Göschke, F. Spindler, J. Maibaum, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 10085-10089. (f) A. Dondoni, G. De Lathauwer, D. Perrone, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4819-4823. (g) R. Göschke, S. Stutz, W. Heinzelmann, J. Maibaum, *Helv. Chim. Act.* **2003**, *86*, 2848-2870. (h) H. Dong, Z.-L. Zhang, J.-H. Huang, R. Ma, S.-H. Chen, G. Li, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6337-6340. (i) K. B. Lindsay, T. Skrydstrup, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4766-4777. (j) J. Karaffa, K. B. Lindsay, T. Skrydstrup, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8219-8226.
- [6] (a) T. Sturm, W. Weissensteiner, F. Spindler, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 160-164. (b) C. Jäkel, R. Paciello, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2912-2942. (c) W. Chen, P. J. McCormack, K. Mohammed, W. Mbafor, S. M. Roberts, J. Whittall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4141-4144. (d) J. A. F. Boogers, U. Felfer, M. Kotthaus, L. Lefort, G. Steinbauer, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, *Org. Proc. Res. Dev.* **2007**, *11*, 585-591. (e) A. J. Minnaard, B. L. Feringa, L. Lefort, J. G. de Vries, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1267-1277. (f) Y. Wang, T. Sturm, M. Steurer, V. B. Arion, K. Mereiter, F. Spindler, W. Weissensteiner, *Organometallics* **2008**, *27*, 1119-1127. (g) M. E. Fox, M. Jackson, I. C. Lennon, J. Klosin, K. A. Abboud, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 775-784. (h) N. Andrushko, V. Andrushko, T. Thyran, G. König, A. Börner, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5980-5982. (i) H.-U. Blaser, *Chimia* **2010**, *64*, 65-68.
- [7] (a) K. Ohkata, Y. Tamura, B. B. Shetuni, R. Takagi, W. Miyanaga, S. Kojima, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16783-16792. (b) C. V. N. S. Varaprasad, F. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2163-2165. (c) G. Sun, C. J. Fecko, R. B. Nicewonger, W. W. Webb, T. P. Begley, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 681-683.
- [8] (a) J. Blankenstein, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4445-4447. (b) F. Menges, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 40-44. (c) S. McIntyre, E. Hörmann, F. Menges, S. P. Smidt, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 282-288. (d) F. Menges, A. Pfaltz, *Catal. Chem. Synth.* **2007**, *5*, 42-48. (e)

- A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 33-43.
- [9] F. Menges, A. Pfaltz, Patent PCT Int. Appl. **2005**, WO 2005021562.
- [10] F. Menges, M. Neuburger, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4713-4716.
- [11] (a) W. J. Drury, N. Zimmermann, M. Keenan, M. Hayashi, S. Kaiser, R. Goddard, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 70-74. (b) S. Kaiser, S. P. Smidt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5194-5197. (c) S. J. Roseblade, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1402-1411.
- [12] (a) R. Hilgraf, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 61-77. (b) M. Schönleber, R. Hilgraf, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2033-2038.
- [13] (a) M. G. Schrems, E. Neumann, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8274-8276. (b) M. G. Schrems, E. Neumann, A. Pfaltz, *Heterocycles* **2008**, *76*, 771-781.
- [14] (a) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2897-2899. (b) G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336-345.
- [15] F. Menges, P. G. Cozzi, *Catal. Chem. Synth.* **2007**, *5*, 48-55.
- [16] P. G. Cozzi, N. Zimmermann, R. Hilgraf, S. Schaffner, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 450-454.
- [17] S. P. Smidt, F. Menges, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2023-2026.
- [18] (a) Dissertation N. Zimmermann, Universität Basel **2001**. (b) J. Holz, A. Monsees, R. Kadyrov, A. Börner, *Synlett*, **2007**, *4*, 599-602.
- [19] Von der Solvias AG zur Verfügung gestellt. (a) B. Pugin, F. Xiangdong, PCT Int. Appl. **2006**, WO 2006114438. (b) C. J. Richards, T. Damalidis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, *Synlett* **1995**, *1*, 74-76. (c) Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Synlett* **1995**, *1*, 79-81.



## 7. Zusammenfassung

**Komplex Herstellung.** Zwei neue Ligandenklassen wurden hergestellt und in der Iridium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung getestet. Ausgehend von *R,R*- und *S,S*-Diphenylethylendiamin verbunden mit verschiedenen chiralen Pyridinylalkoholen wurden zwölf verschiedene Diazaphospholidin-Liganden hergestellt und zu Iridium-Komplexen umgesetzt (Abbildung 7.1). Diese Komplexe wurden in der Hydrierung von verschiedenen unfunktionalisierten und funktionalisierten Alkenen, besonders aber für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester, getestet. Die Hydrierungen der verschiedenen Alkene waren sehr erfolgreich, sie lieferten Enantiomerenüberschüsse von bis zu 99%. Bei  $\alpha$ -methylierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern mit verschiedenen Substituenten in der  $\beta$ -Position ergaben die Hydrierungen über 90% *ee*. Für die  $\beta$ -methylierten Carbonsäureester lieferten die neuen Iridium-Komplexe bis zu 97% *ee*.

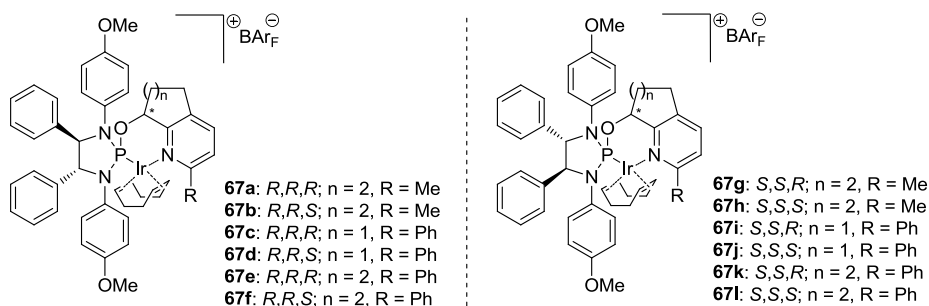


Abbildung 7.1: Hergestellte Iridium-Komplexe 67a-l.

Die Entwicklung und Herstellung von neuen P,N-Liganden, welche auf Imidazolin basieren, wurde als nächstes untersucht. Strukturell ähnliche Oxazolin-Liganden wurden durch Imidazoline ersetzt. Durch das zusätzliche Stickstoffatom können die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden modifiziert werden. Eine erfolgreiche Syntheseroute zur Herstellung der Imidazolin-Iridium-Komplexe **204-209** wurde entwickelt (Abbildung 7.2). Allerdings waren die Hydrierungen mit den neuen Imidazolin-Iridium-Komplexen eher unbefriedigend.

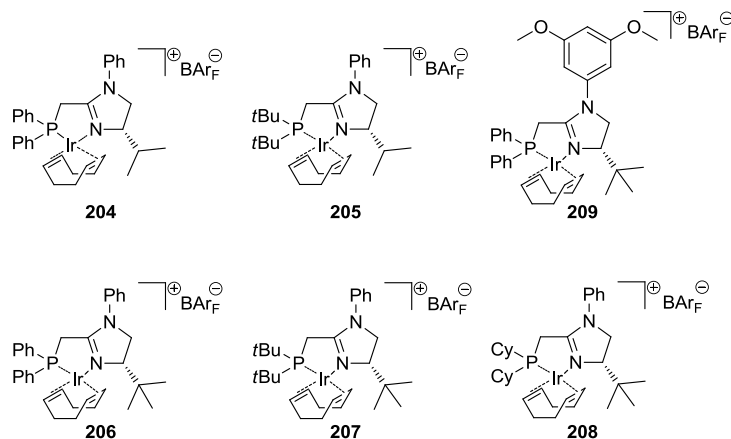
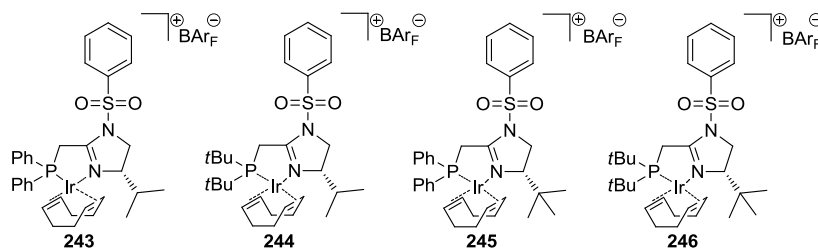


Abbildung 7.2: Hergestellte Imidazolin-Iridium-Komplexe 204-209.

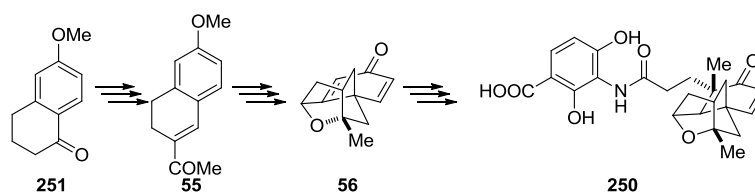
## Zusammenfassung

Eine Verbesserung der Imidazolin-Liganden gelang, indem man den aromatischen Ring am Stickstoffatom durch eine Sulfonyl-Gruppe ersetzte. Es wurde eine neue Syntheseroute für diese Ligandenklasse entwickelt und es konnten somit vier neue Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplexe hergestellt und in der asymmetrischen Hydrierung getestet werden (*Abbildung 7.3*). Die Hydrierungen von verschiedenen unfunktionalisierten und funktionalisierten Alkenen lieferten Enantiomerenüberschüsse von über 90%.



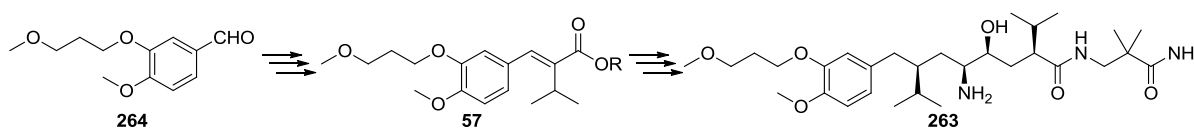
*Abbildung 7.3: Hergestellte Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplexe 243-246.*

**Anwendung in Naturstoff- und Wirkstoffsynthesen.** Der zweite Teil dieser Arbeit war die Anwendung der Iridium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung zur Herstellung von biologisch wichtigen Naturstoffen. Bei einer Zusammenarbeit mit Prof. J. Mulzer (Universität Wien, Österreich) wurde eine asymmetrische Synthese für Platensimycin **250** entwickelt. Die geplante Syntheseroute beinhaltete die asymmetrische Hydrierungen von zwei Zwischenstufen, welche erfolgreich mit exzellenten Umsätzen und Enantioselektivitäten erreicht wurden (*Abbildung 7.4*). Dabei lieferte der Iridium-Komplex **67c** die besten Ergebnisse. Die Zwischenstufe **55** konnte mit einer geringen Katalysatorbeladung und im Gramm-Maßstab umgesetzt werden.



*Abbildung 7.4: Platensimycin Zwischenstufen 55 und 56.*

Das nächste Projekt war die Synthese von Aliskiren **263** (*Abbildung 7.5*). Dabei wurden verschiedene Ester **57** hergestellt und in der Iridium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung getestet. Nach einer ausgiebigen Suche für einen geeigneten Katalysator lieferte der PHOX-Komplex **28a** und der PHIM-Komplex **134a** für den *tert*-Butylester vollständigen Umsatz und 99% *ee*.



*Abbildung 7.5: Aliskiren Zwischenstufe 57.*



## Summary

**Catalyst development.** Two novel families of iridium P,N-complexes have been prepared and tested in the context of Ir-catalyzed asymmetric hydrogenation. The first class of P,N-ligands synthesized featured modification at the phosphorus unit, and allowed for the preparation of a series of twelve different pyridinyl-phosphinites Ir-catalysts, combining *R,R*- and *S,S*-diphenylethylenediamine with different chiral pyridinyl-alcohols (Figure 7.1). These complexes were evaluated as catalysts in the hydrogenation of a series of unfunctionalized and functionalized alkenes, especially  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters. The hydrogenations of several unfunctionalized and functionalized alkenes were very effective, affording *ee* values up to 99%. A study on  $\alpha$ -methylated  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters with different substituents at the  $\beta$ -position gave *ee* values above 90%. The new iridium complexes were also tested in the hydrogenations of  $\beta$ -methylated carboxylic acid esters, affording *ee* values above 95%.

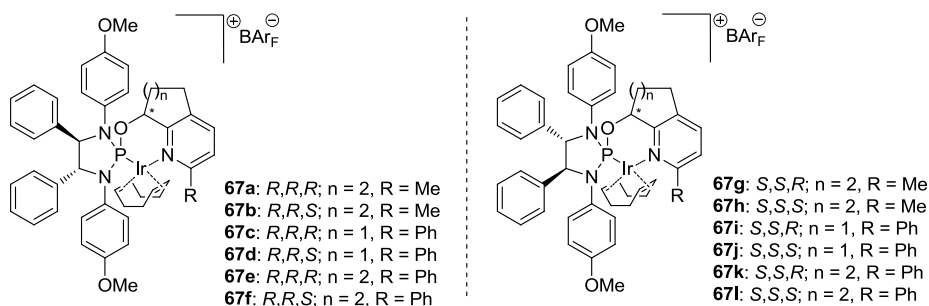


Figure 7.1: Synthesized iridium complexes 67a-l.

The design and synthesis of new imidazoline based P,N-ligands was next studied. Although structurally very similar to oxazoline ligands, an additional nitrogen atom provided a useful handle for tuning the electronic and conformational properties of the ligand by proper choice of the group bound to nitrogen. An efficient synthetic route was found for the preparation of the imidazoline based iridium-complexes **204-209** (Figure 7.2). The conversions and *ee* values observed thus far with this new family of catalysts were unsatisfactory.

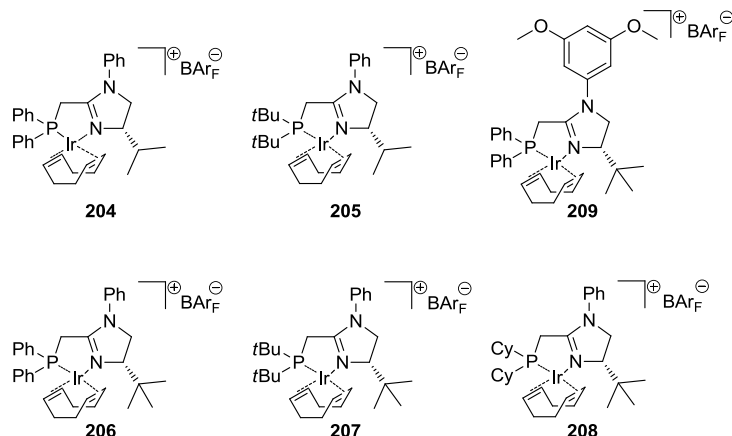
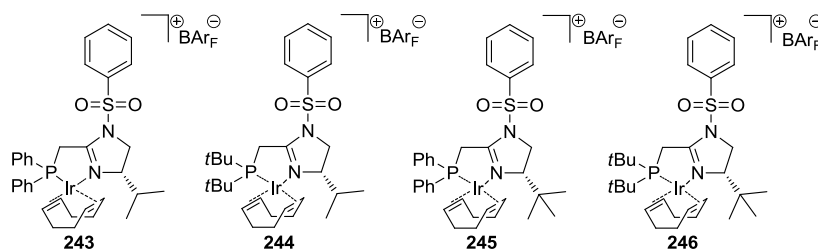


Figure 7.2: Synthesized Imidazoline based iridium complexes 204-209.

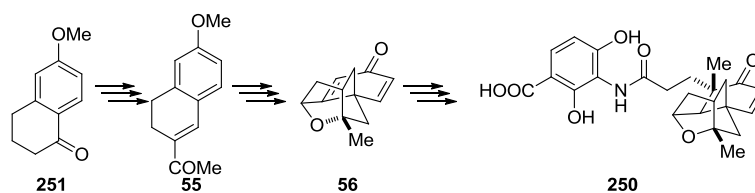
## Summary

However, fine tuning of the electronic and steric properties of this ligand family was possible via modification of the substituents at the nitrogen atom. Specifically, we envisioned that replacement of the aromatic ring with a sulfonyl group might be effective. We were able to successfully prepare and test four new sulfonyl-imidazoline based catalysts (*Figure 7.3*), which enabled the hydrogenation of several unfunctionalized and functionalized alkenes with levels of asymmetric inductions above 90%.



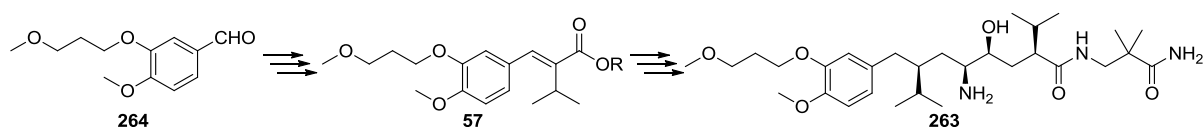
**Figure 7.3:** Synthesized sulfonyl-imidazoline based iridium complexes **243-246**.

**Application in the synthesis of Platensimycin and Aliskiren.** As a second part of this thesis, applications of Ir-catalyzed asymmetric hydrogenations towards the preparation of biologically important natural products and pharmaceuticals were pursued. Within the frame of a collaboration with Prof. J. Mulzer (University of Vienna, Austria), an asymmetric synthesis of Platensimycin **250** was envisioned. The planned synthetic route included the asymmetric hydrogenation of two key intermediates (*Figure 7.4*) which was achieved with excellent conversions and levels of asymmetric induction using catalyst **67c**, developed in the first part of this doctoral thesis. Notably, this iridium-complex allowed for very low catalyst loadings and multigram scale reactions.



**Figure 7.4:** Platensimycin intermediates **55** and **56**.

The next synthetic project tackled was the synthesis of Aliskiren **263** (*Figure 7.5*). In this context, several different analogues of ester **57** were prepared and tested under iridium-catalyzed asymmetric hydrogenation conditions. After extensive catalyst screening, the desired *tert*-butyl ester was obtained with full conversion and 99% *ee* using PHOX complex **28a** or PHIM complex **134a**.



**Figure 7.5:** Aliskiren intermediate **57**.

## 8. Experimenteller Teil

### 8.1 Allgemeines

#### 8.1.1 Arbeitstechniken und Chemikalien

**Chemikalien und Lösungsmittel:** Alle Chemikalien wurden bei den Firmen ABCR, Acros Organics, Aldrich, Fluka, TCI, VWR-Merck und Strem Chemicals bezogen. Sie wurden, wenn nicht weiter vermerkt, ohne Reinigung direkt in den Synthesen eingesetzt. Die absoluten, trockenen Lösungsmittel, welche über Molekularsieb gelagert werden, wurden von Fluka bzw. Aldrich bezogen und direkt eingesetzt. Oder die trockenen Lösungsmittel wurden von einem Lösungsmittelsystem des Departements Chemie bezogen, Pure-Solv<sup>TM</sup> Purification Column System, Innovative Technology Inc.

**Synthesen:** Alle Reaktionen mit oxidations- oder hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden unter Argon und in ausgeheizten Apparaturen mittels Standard-Schlenktechnik durchgeführt.

**Säulenchromatographie:** Die Durchführung der Säulenchromatographie wurde nach dem Flashverfahren von Still<sup>[1]</sup> durchgeführt. Das kommerziell erhältliche Kieselgel der Firma Merck und Fluka (0.040-0.063 mm) wurde verwendet. In Klammern sind die Säulendimensionen (Durchmesser x Höhe) in cm und das Elutionsmittelgemisch in Volumenanteilen (v/v) angegeben.

**Autoklaven:** Die Hydrierungen wurden standardmäßig unter Verwendung von 3 ml Schraubdeckelgläser durchgeführt. Jeweils drei solcher Gläser wurden in einem 60 ml Autoklaven gestellt. Der Autoklav war von der Firma PREMEX Reactor AG (Lengau, Schweiz), Typ HPM-005.

**Glovebox:** Sehr empfindliche Chemikalien wurden in eine Glovebox der Firma MBRAUN labmaster 130 gestellt.

#### 8.1.2 Analytische Methoden

**NMR-Spektroskopie (NMR):** NMR-Spektren wurden auf den Geräten Bruker Avance 250 (250 MHz), Bruker Avance 400 (400 MHz) und Bruker Avance DRX 500 (500 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$  in ppm) wurden relativ zu dem jeweiligen standard angegeben. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit Hilfe des Restwasserstoffsignales des Lösungsmittels (<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>:  $\delta$  = 7.26 ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $\delta$  = 5.30 ppm) und die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mittels des Signals des deuterierten Lösungsmittels (<sup>13</sup>C-NMR CDCl<sub>3</sub>:  $\delta$  = 77.0 ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $\delta$  = 53.5 ppm). Für die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren diente 85%ige Phosphorsäure und für die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren diente CFCl<sub>3</sub> als externe Referenzen. Die Zuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Signale erfolgte mit Hilfe von ATP- (attached proton test), DEPT135- (distortionless enhancement by polarization transfer), COSY- (correlation spectroscopy), HMBC- (heteronuclear multiple bond correlation), HMQC- (heteronuclear multiple quantum coherence), HSQC (heteronuclear single quantum coherence) und NOESY-Spektren (nuclear

overhauser effect spectroscopy). Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt aufgenommen. Alle Spektren wurden bei einer Temperatur von 300 K aufgenommen.

Die Spinmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *quint* = Quintett, *sext* = Sextett, *sept* = Septett, *m* = Multiplett, *m<sub>c</sub>* = zentriertes Multiplett, *br* = Signal verbreitert. Hinsichtlich der  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Daten bleibt die Klassifizierung der Signale als Singulett zumeist aus und nur andere gegebenenfalls auftretende Multiplizitäten werden angegeben.

**Infrarotspektroskopie (IR):** Die Infrarotspektren wurden auf einem Perkin Elmer 1600 FTIR-Spektrometer und auf einem Shimadzu FTIR-8400S, Specac, ATR Aufsatz (abgeschwächte Totalreflexion) aufgenommen. Feststoffe wurden auf dem FTIR-8400S direkt aufgetragen oder sie wurden als Kaliumbromidpressling (KBr) und Flüssigkeiten sowie Öle als Film zwischen zwei Natriumchloridplatten (NaCl) analysiert. In wenigen Fällen wurden Substanzen in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, die Lösung auf einer Natriumchloridplatte eingedunstet und der zurückbleibende Film vermessen. Die Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen ( $\tilde{\nu}$ ) mit der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Intensitäten werden durch *s* (stark), *m* (mittel) oder *w* (schwach) und *br* (breit) angegeben.

**Massenspektrometrie (MS):** Die Massenspektren wurden von Herrn Dr. H. Nadig im massenspektroskopischen Laboratorium des Departementes Chemie der Universität Basel an einem VG70-250 bzw an einem Finnigan MAT 95Q (EI, Elektronenstoß-Ionisation) sowie an einem Finnigan MAT 312 bzw. Finnigan MAT 8400 (FAB; fast atom bombardment) aufgenommen. Bei der FAB-Methode diente 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) als Matrix. Die ESI-Massenspektren (Elektrospray-Ionisation) wurde an einem Finnigan MAT LCQ gemessen. Die jeweiligen Signale in den Spektren wurden als Massenwerte *m/z* angegeben. In den Klammern stehen die Intensitäten in % bezogen auf den Basispeak.

**High resolution mass spectroscopy (HRMS):** Die HRMS Analysen wurden vom Mass Spektrometrie Team des Departementes Chemie und Biochemie der Universität Bern unter Verwendung eines Thermo Fisher Scientific / TQ Orbitrap XL Gerätes durchgeführt. Die Proben wurden durch ESI-MS in Acetonitril, Methanol, Ethylacetat analysiert. Die Werte sind in Masse + Proton  $[\text{M}+\text{H}]^+$  oder Masse + Natriumion  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  angegeben.

**Elementaranalyse (EA):** Die Elementaranalysen wurden von Herr W. Kirsch im mikroanalytischen Laboratorium des Departementes Chemie der Universität Basel unter Verwendung eines Leco CHN-900 (CHN-Analyse) durchgeführt. Die Werte sind in % angegeben.

**Schmelzpunkt (Smp):** Der Schmelzpunkt wurde mittels einer Büchi 535-Apparatur bestimmt und nicht weniger korrigiert.

**Spezifische Drehung ( $[\alpha]_D^{20}$ ):** Der Drehwerte chiraler Verbindungen wurden auf einem Perkin-Elmer Polarimeter 341 unter Verwendung einer Natriumlampe bei 589 nm in einer Küvette (*l* = 1 dm) bei 20 °C in Dichlormethan gemessen. Die Konzentrationen sind in *c* = g/100ml angegeben.

**Gaschromatographie (GC):** Die gaschromatographischen Trennungen wurden auf den Geräten von Carlo Erba Instruments MFC 500 (HRGC 5300 Mega Series), Carlo Erba Instruments GC 8000 Top und Fision Instruments MFC 800 (HRGC Mega 2) durchgeführt. Zur Umsatzbestimmung wurden die achiralen Säulen Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ) oder die Macherey-Nagel Optima 5-Amin (30 m x 0.25 mm x 0.5  $\mu\text{m}$ ) verwendet

und als Trägergas diente hier Helium. Zur Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse wurden chiralen Säulen basierend auf Cyclodextrin (CD). Somit wurden die folgenden Säulen verwendet:  $\gamma$ -CD Trifluoracetyl GTA (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m) von ChiralDEX und  $\beta$ -CD Diethyl-*tert*-butylsilyl SE 54 (25 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m) von der Firma Brechbühler (MEGA Capillary Columns Laboratory). Als Trägergas diente hier Wasserstoff.

**Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC):** Für die HPLC-Analysen wurde ein System der Firma Shimadzu (Class-VP Version 5.0) verwendet. Das System bestand aus einem Systemcontroller SCL-10A<sub>VP</sub>, Säulenofen CTO-10AC<sub>VP</sub>, Pumpensystem LC-10AD<sub>VP</sub>, Entgaser DGU-14A, Autosampler SIL-10AD<sub>VP</sub>, sowie einem Dioden-Array-Detektor oder UV/VIS-Detektor SPD-M10A<sub>VP</sub>. Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wurden chirale Säulen der Firma Daicell Chemical Industries verwendet, die Säulen Chiracel OD-H, OB-H, AD-H oder OJ, jeweils 4.6 x 250 mm.

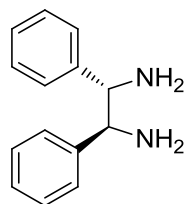
**Dünnschichtchromatographie (DC):** Die Dünnschichtchromatographie wurde mit Macherey-Nagel Polygram-Platten SIL G/UV254, 0.2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator, 40 x 80 mm durchgeführt. Die Visualisierung der jeweiligen Verbindungen erfolgte durch UV-Licht und verschiedener Anfärbreagenzien wie basische Kaliumpermanganat-, Cerammoniummolybdat- oder Ninhydrinlösung.

## 9. Diazaphospholidin-Ligandsynthesen

### 9.1 Chirale Diamine

#### (1*S*,2*S*)-1,2-Diphenylethan-1,2-diamin ((-)-**60**)<sup>[2]</sup>

Das racemische 1,2-Diphenylethan-1,2-diamin ((±)-**60**) (9.5 g, 44.7 mmol) wurde in Ethanol (50 ml) gelöst und auf 70 °C erwärmt. Die (L)-(+)-Weinsäure (6.7 g, 44.7 mmol) wurde ebenfalls in Ethanol (50 ml) gelöst und kurz auf 100 °C erwärmt, bevor es zur Diamin-Lösung zugegeben wurde. Dabei ist sofort eine Suspension entstanden, welche zum Rückfluss erhitzt wurde. Diese Suspension wurde abfiltriert und der Rückstand in Wasser (50 ml) unter Rückfluss gelöst. Zur klaren Lösung wurde Ethanol (50 ml) gegeben, kurz zum Rückfluss erwärmt und danach das Reaktionsgemisch für mehrere Stunden bei RT stehen gelassen. Die Kristalle wurden abfiltriert und weitere dreimal in Wasser (1 x 40 ml, 2 x 30 ml) und Ethanol (1 x 45 ml, 2 x 40 ml) umkristallisiert. Danach wurden die Kristalle in Wasser (78 ml) gelöst und bei 0 °C mit 50%iger NaOH-Lösung (6 ml) versetzt. Diese Lösung wurde mit Dichlormethan (1 x 40 ml, 2 x 30 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung (50 ml) nachgewaschen, über Magnesiumsulfat (MgSO<sub>4</sub>) getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand wurde in Hexan umkristallisiert. Das gewünschte Produkt (-)-**60** wurde als farbloses Kristallinat (3.26 g, 15.4 mmol, 34%) erhalten.



C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (212.20 g/mol):

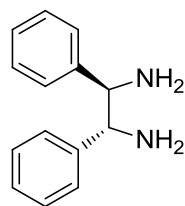
<sup>1</sup>H NMR (DMSO, 400 MHz): δ = 1.89 (s, 4 H, 2 x NH<sub>2</sub>), 3.82 (s, 2 H, 2 x CHN), 7.06-7.18 (m<sub>c</sub>, 10 H, 10 x C<sub>Ph</sub>H).

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -109.6 (c = 1.0, MeOH) (Literaturwert: -106 ± 1 (c = 1.1, MeOH)).

**HPLC:** Probenvorbereitung: (1*S*,2*S*)-1,2-Diphenylethan-1,2-diamin ((-)-**60**) (20 mg, 94 μmol) in Dichlormethan (5 ml) gelöst, Pyridin dazu und *p*-Tolylchlorid (24.8 μl, 188 μmol) zuge tropft. Reaktionsgemisch ca. 5 min bei RT gerührt und danach aufgearbeitet. Mit Wasser (10 ml) und Dichlormethan (2 x 10 ml) extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung (10 ml) nachgewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und Lösungsmittel entfernt. Weißer Rückstand in Dichlormethan (5 ml) gelöst und davon 0.5 ml dieser Lösung in *iso*-Propanol (5 ml) gelöst. Enantiomerenüberschuss mittels HPLC bestimmt: Daicel Chiralcel AD-H, Heptan/*i*PrOH 80:20, 20 °C, 0.8 ml/min, t<sub>R1</sub> = 24.4 min ((+)-**Produkt**), t<sub>R2</sub> = 33.0 min ((-)-**Produkt**).

#### (1*R*,2*R*)-1,2-Diphenylethan-1,2-diamin ((+)-**60**)<sup>[2]</sup>

Das (1*R*,2*R*)-1,2-Diphenylethan-1,2-diamin ((+)-**60**) wurde nach dem gleichen Verfahren hergestellt wie zuvor das (1*S*,2*S*)-1,2-Diphenylethan-1,2-diamin ((-)-**60**), allerdings wurde hier die D-(-)-Weinsäure verwendet. Es wurde 8.9 g racemisches 1,2-Diphenylethan-1,2-diamin eingesetzt und 2.8 g reines (1*R*,2*R*)-1,2-Diphenylethan-1,2-diamin ((+)-**60**) (13.3 mmol, 32%) erhalten.



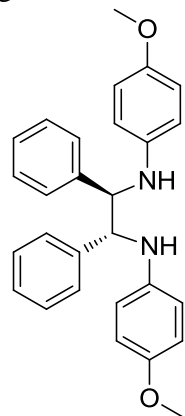
$C_{14}H_{16}N_2$  (212.20 g/mol):

$^1H$  NMR (DMSO, 400 MHz):  $\delta$  = 1.89 (s, 4 H, 2 x  $NH_2$ ), 3.82 (s, 2 H, 2 x CHN), 7.06-7.18 ( $m_c$ , 10 H, 10 x  $C_{Ph}H$ ).

$[a]_D^{20}$ : +104.4 ( $c$  = 1.03, MeOH) (Literaturwert:  $-106 \pm 1$  ( $c$  = 1.1, MeOH)).

**(1R,2R)-N,N'-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin ((+)-62)<sup>[3]</sup>**

$Pd_2(dba)_3$  (65.0 mg, 0.071 mmol) und *rac.* BINAP (88.0 mg, 0.141 mmol) wurden in *abs.* Toluol (16 ml) vorgelegt und 1 h bei RT gerührt. Dazu wurde 4-Bromanisol (**61**) (0.32 ml, 2.54 mmol) und NaOtBu (380 mg, 3.95 mmol) gegeben und für weitere 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurden (1R,2R)-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiamin ((+)-**60**) ((1R,2R)-DPEDA) (300 mg, 1.41 mmol) und *abs.* Toluol (8 ml) zugegeben und 4 h unter Rückfluss gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt war, wurde es mit Wasser (1.8 ml) versetzt und 30 min gerührt. Danach wurde es über Celite filtriert. Die braune Lösung wurde über Magnesiumsulfat ( $MgSO_4$ ) getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 17 cm,  $\varnothing$  = 2 cm, Hexan : Triethylamin : Ethylacetat = 200 : 10 : 4) wurde N-((1R,2R)-2-(4-methoxyphenylamino)-1,2-diphenylethyl)-4-methoxybenzenamin ((+)-**62**) (298 mg, 0.70 mmol, 55%) als gelblichen Feststoff erhalten.



$C_{28}H_{28}N_2O_2$  (424.52 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 3.63 (s, 6 H, 2 x  $CH_3O$ ), 4.45 (*br s*, 4 H, 2 x NH, 2 x CHN), 6.46 ( $m_c$ , 4 H, 4 x  $C_{Anisol}H(ortho)$ ), 6.61 ( $m_c$ , 4 H, 4 x  $C_{Anisol}H(meta)$ ), 7.12-7.20 ( $m$ , 10 H, 10 x  $C_{Ph}H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 100 MHz):  $\delta$  = 55.9 (2 x  $CH_3O$ ), 65.2 (2 x CHN), 114.9 (4 x  $C_{Anisol}H$ ), 115.7 (4 x  $C_{Anisol}H$ ), 127.7 (4 x  $C_{Ph}H$ ), 127.9 (4 x  $C_{Ph}H$ ), 128.6 (2 x  $C_{Ph}H$ ), 141.0 (2 x  $C_{Ph}(ipso)$ ), 141.6 (2 x  $C_{Anisol}N$ ), 152.9 (2 x  $C_{Anisol}O$ ).

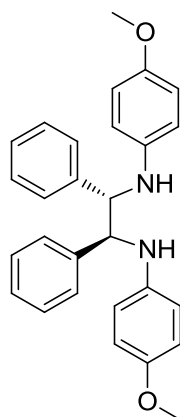
MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 425 (10.0), 213 (16.9), 212 (100,  $M^+$ ).

DC:  $R_f$  = 0.43 (Hexan : Ethylacetat = 2 : 1).



### (1*S*,2*S*)-*N,N'*-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin ((-)-**62**)<sup>[3]</sup>

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (44.0 mg, 0.048 mmol) und *rac.* BINAP (61.0 mg, 0.094 mmol) wurden in *abs.* Toluol (10 ml) vorgelegt und 1 h bei RT gerührt. Dazu wurde 4-Bromanisol (**61**) (0.24 ml, 1.88 mmol) und NaOtBu (256 mg, 2.64 mmol) gegeben und für weitere 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurden (1*S*,2*S*)-DPEDA ((-)-**60**) (200 mg, 0.94 mmol) und *abs.* Toluol (5 ml) zugegeben und 4 h unter Rückfluss gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt war, wurde es mit Wasser (1.2 ml) versetzt und 30 min gerührt. Danach wurde es über Celite filtriert. Die braune Lösung wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 3 cm, Hexan : Ethylacetat : TEA = 20 : 1 : 1) wurde *N*-((1*S*,2*S*)-2-(4-methoxyphenylamino)-1,2-diphenylethyl)-4-methoxybenzenamin ((-)-**62**) (211 mg, 0.50 mmol, 53%) als leicht gelblichen Feststoff erhalten.



$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$  (424.52 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 3.62 (*s*, 6 H, 2 x  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.45 (*br s*, 4 H, 2 x NH, 2 x CHN), 6.46 (*m<sub>c</sub>*, 4 H, 4 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}H(\text{ortho})$ ), 6.61 (*m<sub>c</sub>*, 4 H, 4 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}H(\text{meta})$ ), 7.11-7.21 (*m*, 10 H, 10 x  $\text{C}_{\text{Ph}}H$ ).

**DC:**  $R_f$  = 0.08 (Hexan : Ethylacetat = 10 : 1).



## 9.2 (*R,R*)-P,N-Liganden

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1)

#### Darstellung der Diazaphospholidin-P,N-Liganden<sup>[3]</sup>

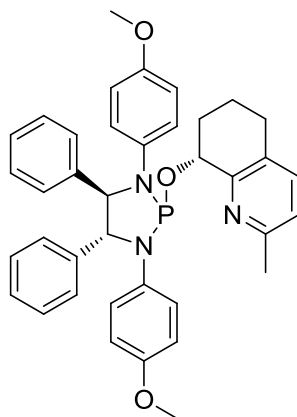
Zuerst wurde die Phosphorchloridit-Spezies hergestellt. *Abs.* Triethylamin und *abs.* Toluol wurden vorgelegt und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dazu wurde  $\text{PCl}_3$  getropft. Danach wurde eine Lösung von (*R,R*)-Diamin ((+)-**62**) oder (*S,S*)-Diamin ((-)-**62**) in *abs.* Toluol zugetropft und mit *abs.* Toluol nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 16-21 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf RT erwärmte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Schutzgas über eine Schlenkfritte filtriert und mit *abs.* Toluol nachgespült. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde Phosphorchloridit-Spezies (+)-**64** oder (-)-**64** als gelben, klebrigen Rückstand erhalten, welcher ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt wurde.

Der Rückstand der Phosphorchloridit-Spezies (+)-**64** oder (-)-**64** wurde in *abs.* Toluol gelöst und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zunächst eine Lösung von 4-Dimethylamino-pyridin (DMAP) und *abs.* Triethylamin in *abs.* Toluol zugegeben und mit *abs.* Toluol nachgespült. Daraufhin wurde eine Lösung von chiralen Pyridinalkoholen **65** in *abs.* Toluol bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zur Reaktionslösung zugetropft und ebenfalls mit *abs.* Toluol nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde 16-21 h gerührt, wobei die Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf RT gestiegen ist. Das Reaktionsgemisch wurde danach unter Schutzgas über eine Schlenkfritte filtriert, mit *abs.* Toluol nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie wurde der P,N-Ligand als weisser Feststoff erhalten.

#### (*R*)-8-(((4*R*,5*R*)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin (66a)

Nach AAV 1 wurde *abs.* Triethylamin (85  $\mu\text{l}$ , 0.60 mmol), *abs.* Toluol (0.5 ml),  $\text{PCl}_3$  (27  $\mu\text{l}$ , 0.30 mmol), (*R,R*)-Diamin ((+)-**62**) (60 mg, 0.14 mmol) in *abs.* Toluol (0.5 ml) verwendet und mit *abs.* Toluol (1.0 ml) nachgespült. Nach filtrieren über eine Schlenkfritte wurde mit *abs.* Toluol (3.0 ml) nachgespült. Am Schluss wurde das Phosphorchloridit ((+)-**64**) als gelben, klebrigen Rückstand erhalten, welcher ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt wurde.

Zu einer Lösung von der Phosphorchloridit-Spezies (+)-**64** (0.14 mmol) in *abs.* Toluol (0.7 ml) wurde die Lösung von DMAP (17.3 mg, 0.14 mmol), *abs.* Triethylamin (0.2 ml, 1.4 mmol) in *abs.* Toluol (0.5 ml) zugegeben und mit *abs.* Toluol (0.5 ml) nachgespült. Daraufhin wurde eine Lösung von (*R*)-2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin-8-ol (23.1 mg, 0.14 mmol) in *abs.* Toluol (0.5 ml) zugetropft und mit *abs.* Toluol (2 x 0.5 ml) nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 21 h gerührt. Nach der Filtration wurde mit *abs.* Toluol (4 x 0.5 ml) nachgespült. Nach Säulenchromatographie (L = 8 cm,  $\varnothing$  = 2 cm, Hexan : Triethylamin : Ethylacetat = 20 : 5 : 1) wurde der Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66a** (52 mg, 0.084 mmol, 59%) als weisser Feststoff erhalten.



$C_{38}H_{38}N_3O_3P$  (615.71 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.19 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$ ), 1.47 ( $m_c$ , 2 H,  $CH_2$ ), 1.77 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$ ), 2.52 ( $s$ , 3 H,  $C_{Pyr}-CH_3$ ), 2.59 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$ ), 2.72 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$ ), 3.65 ( $s$ , 3 H,  $CH_3O$ ), 3.67 ( $s$ , 3 H,  $CH_3O$ ), 4.88 ( $dd$ , 1 H,  $^3J$  = 8.6 Hz,  $^3J_{HP}$  = 2.0 Hz,  $CHN$ ), 5.00 ( $br d$ , 1 H,  $^3J$  = 8.6 Hz,  $CHN$ ), 5.05 ( $m_c$ , 1 H,  $POCHCH_2$ ), 6.66-6.71 ( $m_c$ , 4 H,  $C_{Anisol}H$ ), 6.97-7.30 ( $m$ , 16 H,  $C_{Arom}H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 100 MHz):  $\delta$  = 18.0 ( $POCHCH_2CH_2$ ), 24.1 ( $C_{Pyr}-CH_3$ ), 28.1 ( $POCHCH_2CH_2CH_2$ ), 31.3 ( $POCHCH_2$ ), 55.3 ( $OCH_3$ ), 55.4 ( $OCH_3$ ), 71.6 ( $d$ ,  $^2J_{CP}$  = 7.2 Hz,  $CHN$ ), 72.8 ( $d$ ,  $^2J_{CP}$  = 21.7 Hz,  $POCH$ ), 73.8 ( $d$ ,  $^2J_{CP}$  = 8.4 Hz,  $CHN$ ), 114.9 (4 x  $C_{Anisol}H$ ), 115.7 (4 x  $C_{Anisol}H$ ), 127.7 (4 x  $C_{Arom}H$ ), 127.9 (4 x  $C_{Arom}H$ ), 128.6 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 141.0 (2 x  $C_{Anisol}N$ ), 141.6 (2 x  $C_{Arom}(ipso)$ ), 152.9 (2 x  $C_{Anisol}OCH_3$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 130.3 ( $s$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3057w, 3030w, 2932w, 2864w, 2831w, 1599w, 1506s, 1454m, 1439w, 1350w, 1290w, 1232s, 1178m, 1099w, 1030s, 964m, 941m, 912m, 820s, 771s, 754w, 700s.

MS (EI, 70 eV, ca. 250 °C),  $m/z$  (%): 470 (35.5), 469 (100,  $M^+$ ), 315 (14.6), 314 (10.6), 289 (14.4), 258 (18.2), 212 (30.8), 211 (23.7), 210 (11.6), 196 (21.9), 152 (22.5), 146 (19.7), 134 (20.1).

HRMS (ESI,  $m/z$ ) für  $[C_{38}H_{39}O_3N_3P+H]^+$  berechnet: 616.2724; gefunden: 616.2730.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 71.30 (74.13), H: 6.71 (6.22), N: 6.37 (6.82).

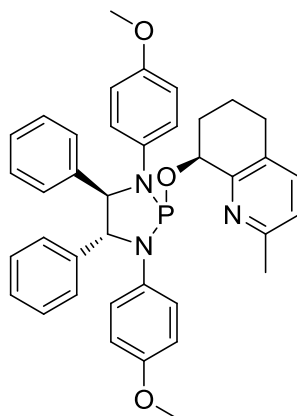
$[a]_D^{20}$ : +118.0 ( $c$  = 2.0,  $CH_2Cl_2$ ).

Smp: 71.6 °C.

DC:  $R_f$  = 0.35 (Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 20 : 5 : 1).

#### (S)-8-(((4R,5R)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin-8-ol (66b)

Nach AAV 1 wurde (S)-2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin-8-ol (31.0 mg 0.188 mmol) eingesetzt. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (L = 8 cm, Ø = 2 cm, Hexan : Triethylamin : Ethylacetat = 20 : 5 : 1) wurde der Diazaphospholidin-P,N-Ligand 66b (100 mg, 0.162 mmol, 86%) als weisser Feststoff erhalten.



$C_{38}H_{38}N_3O_3P$  (615.71 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.73 ( $m_c$ , 1 H,  $POCHCH_2CH_2$ ), 1.88 ( $m_c$ , 1 H,  $POCHCH_2$ ), 2.04 ( $m_c$ , 2 H, 1 x  $POCHCH_2$ , 1 x  $POCHCH_2CH_2$ ), 2.31 (s, 3 H,  $C_{Pyr}-CH_3$ ), 2.63 ( $m_c$ , 1 H,  $POCHCH_2CH_2CH_2$ ), 2.72 ( $m_c$ , 1 H,  $POCHCH_2CH_2CH_2$ ), 3.62 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 3.67 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 4.86 (dd, 1 H,  $^3J = 6.7$  Hz,  $^3J_{HP} = 3.2$  Hz, CHN), 5.11 (d, 1 H,  $^3J = 6.7$  Hz, CHN), 5.33 (dt, 1 H,  $^3J = 9.4$  Hz,  $^3J_{HP} = 3.6$  Hz,  $POCHCH_2$ ), 6.51 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 6.68 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 6.88 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 6.91 (d, 1 H,  $^3J = 9.4$  Hz,  $C_{Pyr}H$ ), 6.97 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 7.15 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.19-7.27 (m, 7 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.44 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Arom}H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 125 MHz):  $\delta$  = 17.8 ( $POCHCH_2CH_2$ ), 23.8 ( $C_{Pyr}-CH_3$ ), 27.8 ( $POCHCH_2CH_2CH_2$ ), 31.4 (d,  $^3J_{CP} = 1.4$  Hz,  $POCHCH_2$ ), 55.2 ( $OCH_3$ ), 55.5 ( $OCH_3$ ), 72.1 (d,  $^2J_{CP} = 14.3$  Hz,  $POCHCH_2$ ), 73.2 (d,  $^2J_{CP} = 7.6$  Hz, CHN), 73.7 (d,  $^2J_{CP} = 9.1$  Hz, CHN), 113.7 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 114.2 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 118.3 ( $C_{Anisol}H$ ), 118.4 ( $C_{Anisol}H$ ), 122.3 ( $C_{Pyr}H$ ), 122.6 ( $C_{Anisol}H$ ), 122.7 ( $C_{Anisol}H$ ), 127.4 ( $C_{Arom}H$ ), 127.6 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 127.6 ( $C_{Arom}H$ ), 127.8 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.4 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.5 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 129.4 ( $C_{Pyr}-CH_2$ ), 136.0 (d,  $^2J_{CP} = 11.0$  Hz,  $C_{Anisol}N$ ), 137.1 ( $C_{Pyr}H$ ), 138.2 (d,  $J_{CP} = 21.9$  Hz,  $C_{Anisol}N$ ), 140.4 (d,  $J_{CP} = 3.3$  Hz,  $C_{Arom}(ipso)$ ), 140.9 ( $C_{Arom}(ipso)$ ), 153.8 (d,  $J_{CP} = 1.3$  Hz,  $C_{Anisol}O$ ), 154.3 (d,  $J_{CP} = 1.3$  Hz,  $C_{Anisol}O$ ), 154.5 (d,  $J_{CP} = 2.4$  Hz,  $CH-C_{Pyr}=N$ ), 155.7 ( $C_{Pyr}-CH_3$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 121.0 (s).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3057w, 3028w, 2999w, 2932w, 2905w, 2866w, 2831w, 1599w, 1504s, 1454m, 1439w, 1348w, 1286w, 1232s, 1178m, 1121w, 1057w, 1032s, 941m, 908m, 854m, 818s, 770s, 698s.

MS (EI, 70 eV, ca. 250 °C),  $m/z$  (%): 615 (11.0), 470 (36.8), 469 (100,  $M^+$ ), 315 (13.8), 289 (12.1), 258 (13.8), 212 (21.8), 211 (16.7), 196 (13.7), 152 (15.4), 146 (14.4), 134 (14.0).

HRMS (ESI,  $m/z$ ) für  $[C_{38}H_{39}O_3N_3P+H]^+$  berechnet: 616.2724; gefunden: 616.2735.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 73.43 (74.13), H: 6.47 (6.22), N: 6.62 (6.82).

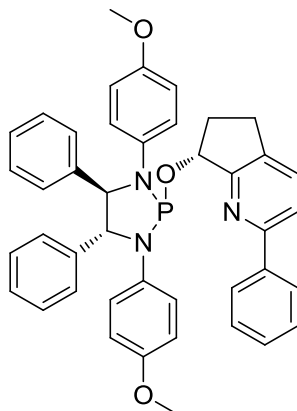
$[a]_D^{20}$ : +132.7 (c = 1.01,  $CH_2Cl_2$ ).

Smp: 86.3 °C.

DC:  $R_f$  = 0.25 (Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 20 : 5 : 1).

## (*R*)-7-(((4*R*,5*R*)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[*b*]pyridin (**66c**)

Nach **AAV 1** wurde zu einer Lösung der Phosphorchloridit-Spezies (+)-**64** in *abs.* Toluol (5.0 ml), die Lösung von DMAP (75.0 mg, 0.61 mmol), *abs.* Triethylamin (0.85 ml, 6.12 mmol) in *abs.* Toluol (1.0 ml) zugegeben und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Daraufhin wurde eine Lösung von (*R*)-2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[*b*]pyridin-7-ol (129 mg, 0.61 mmol) in *abs.* Toluol (1.0 ml) zugetropft und mit *abs.* Toluol (3.0 ml) nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 21 h gerührt. Nach der Filtration wurde mit *abs.* Toluol (4 x 0.5 ml) nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 23 cm, Ø = 3.5 cm, Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 10 : 1 : 1) wurde der Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66c** (324 mg, 0.49 mmol, 80%) als weisser Feststoff erhalten.



$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$  (663.75 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.59 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.92 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.70 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.92 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.58 ( $s$ , 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.68 ( $s$ , 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.96 ( $dd$ , 1 H,  $^3J = 8.6\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 3.2\text{ Hz}$ ,  $\text{CHN}$ ), 5.04 ( $m$ , 1 H,  $\text{CHN}$ ), 5.52 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCH}$ ), 6.51 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 6.71 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 7.01–7.10 ( $m_c$ , 5 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.13 ( $m$ , 4 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.20 ( $m$ , 5 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.41 ( $m$ , 3 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.63 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 8.05 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz):  $\delta$  = 27.8 ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 33.2 ( $\text{POCHCH}_2$ ), 55.8 (2 x  $\text{OCH}_3$ ), 72.2 ( $d$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 7.2\text{ Hz}$ ,  $\text{CHN}$ ), 74.2 ( $d$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 8.8\text{ Hz}$ ,  $\text{CHN}$ ), 79.0 ( $d$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 22.5\text{ Hz}$ ,  $\text{POCHCH}_2$ ), 114.6 (2 x  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 114.7 (2 x  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 119.9 ( $d$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 11.4\text{ Hz}$ , 2 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 120.3 ( $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 124.0 ( $d$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 8.0\text{ Hz}$ , 2 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 127.6 (2 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 127.9 ( $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 128.5 (2 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 128.6 (2 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 128.7 (2 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 128.8 (2 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 129.1 (3 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 134.1 ( $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 135.7 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 136.4 ( $d$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 8.4\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 138.1 ( $d$ ,  $J_{\text{CP}} = 22.1\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 139.6 ( $d$ ,  $J_{\text{CP}} = 3.8\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 140.2 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 140.4 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 154.6 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 155.6 ( $d$ ,  $J_{\text{CP}} = 3.1\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 156.9 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 163.9 ( $d$ ,  $J_{\text{CP}} = 5.0\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 129.7 ( $s$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3061w, 3028w, 2999w, 2949w, 2924w, 2907w, 2854w, 2831w, 1724w, 1585w, 1568w, 1504s, 1454m, 1443m, 1350w, 1286w, 1232s, 1178w, 1115w, 1067w, 1026s, 941m, 916w, 822m, 770s, 739w, 692s, 669m.

**MS** (EI, 70 eV, ca.  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $m/z$  (%): 663 (16.5), 471 (10.2), 470 (46.4), 469 (100,  $\text{M}^+$ ), 468 (15.7), 301 (25.8), 289 (14.3), 258 (22.1), 241 (11.4), 213 (10.6), 212 (69.5), 211 (36.2), 210 (13.8), 196 (25.0), 195 (11.5), 194 (32.6), 193 (20.9), 152 (28.3), 134 (20.9).

**HRMS** (ESI,  $m/z$ ) für  $[\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{N}_3\text{P}+\text{H}]^+$  berechnet: 664.2724; gefunden: 664.2740.

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 74.56 (76.00), H: 6.46 (5.77), N: 5.67 (6.33).

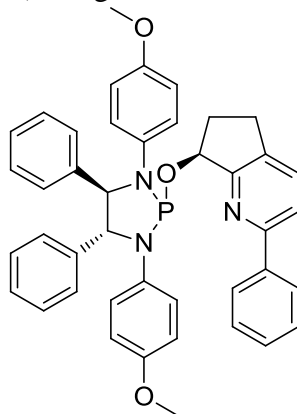
$[\alpha]_D^{20}$ :  $-31.3$  ( $c = 1.06$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Smp**:  $88.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**DC**:  $R_f = 0.19$  (Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 10 : 1 : 1).

**(S)-7-(((4R,5R)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyridin (66d)**

Nach **AAV 1** wurde hier (S)-2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyridin-7-ol (39.7 mg 0.188 mmol) eingesetzt. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 2 cm, Hexan : Triethylamin : Ethylacetat = 20 : 5 : 1) wurde der Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66d** (92 mg, 0.139 mmol, 73%) als weisser Feststoff erhalten.



$C_{42}H_{38}N_3O_3P$  (663.75 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.81 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$ ), 2.28 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$ ), 2.77 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$ ), 2.98 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$ ), 3.56 ( $s$ , 3 H,  $OCH_3$ ), 3.63 ( $s$ , 3 H,  $OCH_3$ ), 4.96 ( $dd$ , 1 H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $^3J_{HP} = 2.7$  Hz,  $CHN$ ), 5.19 ( $d$ , 1 H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $CHN$ ), 5.77 ( $m$ , 1 H,  $POCH$ ), 6.55 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 6.62 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 6.99 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 7.06 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 7.15-7.27 ( $m$ , 8 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.34 ( $m$ , 3 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.41 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.63 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.92 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Arom}H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 100 MHz):  $\delta$  = 27.7 ( $POCHCH_2CH_2$ ), 32.9 ( $POCHCH_2$ ), 55.2 ( $OCH_3$ ), 55.4 ( $OCH_3$ ), 72.7 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 8.0$  Hz,  $CHN$ ), 73.6 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 9.2$  Hz,  $CHN$ ), 77.3 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 6.9$  Hz,  $POCH$ ), 114.0 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 114.1 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 119.3 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 11.8$  Hz, 2 x  $C_{Arom}H$ ), 119.6 ( $C_{Arom}H$ ), 124.0 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 9.2$  Hz, 2 x  $C_{Arom}H$ ), 127.0 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 127.5 ( $C_{Arom}H$ ), 127.7 ( $C_{Arom}H$ ), 127.8 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 127.8 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.4 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.5 (4 x  $C_{Arom}H$ ), 128.6 ( $C_{Arom}H$ ), 133.5 ( $C_{Arom}H$ ), 135.8 ( $C_{Arom}$ ), 136.0 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 10.7$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 137.9 ( $d$ ,  $J_{CP} = 23.6$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 139.4 ( $C_{Arom}$ ), 140.1 (2 x  $C_{Arom}$ ), 154.2 ( $C_{Arom}$ ), 154.5 ( $C_{Arom}$ ), 156.2 ( $C_{Arom}$ ), 163.0 ( $C_{Arom}$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 117.8 ( $s$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3059w, 3028w, 2999w, 2926w, 2853w, 2831w, 1558w, 1504s, 1456m, 1441w, 1348w, 1286w, 1234s, 1178m, 1122w, 1067w, 1034m, 941m, 912m, 851w, 820s, 770s, 721m, 694s.

MS (EI, 70 eV, ca. 250 °C),  $m/z$  (%): 663 (16.0), 470 (38.0), 469 (100,  $M^+$ ), 468 (16.3), 301 (24.0), 289 (14.9), 258 (23.1), 241 (11.6), 212 (53.9), 211 (26.8), 210 (12.6), 196 (22.3), 194 (27.5), 193 (13.0), 152 (26.2), 134 (17.4).

HRMS (ESI,  $m/z$ ) für  $[C_{42}H_{39}O_3N_3P+H]^+$  berechnet: 664.2724; gefunden: 664.2736.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 75.30 (76.00), H: 6.20 (5.77), N: 6.16 (6.33).

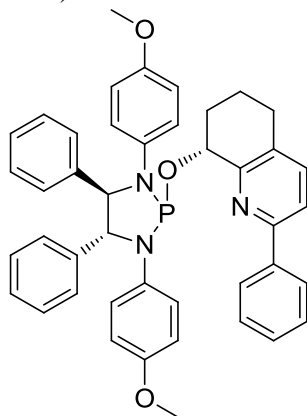
$[a]_D^{20}$ : +114.8 ( $c = 1.05$ ,  $CH_2Cl_2$ ).

Smp: 93.6 °C.

DC:  $R_f = 0.17$  (Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 20 : 5 : 1).

## (*R*)-8-(((4*R*,5*R*)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin (66e)

Nach AAV 1 wurde hier (*R*)-2-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin-8-ol (42.0 mg 0.188 mmol) eingesetzt. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (L = 15 cm, Ø = 2 cm, Hexan : Triethylamin : Ethylacetat = 20 : 5 : 1) wurde der Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66e** (104 mg, 0.153 mmol, 82%) als weisser Feststoff erhalten.



C<sub>43</sub>H<sub>40</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P (677.78 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): δ = 1.29 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.57 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.82 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.66 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.81 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.47 (*s*, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.68 (*s*, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.86 (*dd*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 2.4 Hz, CHN), 5.00 (*d*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, CHN), 5.20 (*dt*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 9.6 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 3.5 Hz, POCHCH<sub>2</sub>), 6.21 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, C<sub>Anisol</sub>H), 6.70 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, C<sub>Anisol</sub>H), 6.98-7.07 (*m*, 9 H, C<sub>Arom</sub>H), 7.12 (*m*, 2 H, C<sub>Arom</sub>H), 7.20 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, C<sub>Arom</sub>H), 7.39 (*m*, 3 H, C<sub>Arom</sub>H), 7.51 (*d*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, C<sub>Arom</sub>H), 7.64 (*d*, 2 H, C<sub>Arom</sub>H), 8.06 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, C<sub>Arom</sub>H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz): δ = 17.5 (POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.0 (POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.1 (POCHCH<sub>2</sub>), 55.1 (OCH<sub>3</sub>), 55.2 (OCH<sub>3</sub>), 72.5 (*d*, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 7.1 Hz, CHN), 72.5 (*d*, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 21.2 Hz, POCH), 73.4 (*d*, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 8.7 Hz, CHN), 113.7 (2 x C<sub>Anisol</sub>H), 113.9 (2 x C<sub>Anisol</sub>H), 118.4 (*d*, *J*<sub>CP</sub> = 12.6 Hz, 2 x C<sub>Arom</sub>H), 119.3 (C<sub>Arom</sub>H), 123.2 (*d*, *J*<sub>CP</sub> = 8.1 Hz, 2 x C<sub>Arom</sub>H), 126.9 (2 x C<sub>Arom</sub>H), 127.1 (C<sub>Arom</sub>H), 127.5 (C<sub>Arom</sub>H), 127.7 (2 x C<sub>Arom</sub>H), 127.9 (2 x C<sub>Arom</sub>H), 127.9 (2 x C<sub>Arom</sub>H), 128.1 (2 x C<sub>Arom</sub>H), 128.4 (3 x C<sub>Arom</sub>H), 131.3 (C<sub>Arom</sub>), 135.9 (C<sub>Arom</sub>), 137.3 (*d*, *J*<sub>CP</sub> = 22.2 Hz, C<sub>Arom</sub>), 137.8 (C<sub>Arom</sub>H), 138.4 (C<sub>Arom</sub>), 139.2 (*d*, *J*<sub>CP</sub> = 14.1 Hz, C<sub>Arom</sub>), 140.1 (C<sub>Arom</sub>), 153.4 (C<sub>Arom</sub>), 154.6 (C<sub>Arom</sub>), 154.9 (*d*, *J*<sub>CP</sub> = 3.0 Hz, C<sub>Arom</sub>), 155.5 (C<sub>Arom</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 162 MHz): δ = 129.6 (*s*).

MS (EI, 70 eV, ca. 300 °C), *m/z* (%): 677 (15.6), 470 (45.9), 469 (100, M<sup>+</sup>), 377 (22.1), 376 (15.5), 289 (15.3), 258 (25.1), 212 (47.8), 211 (29.0), 210 (11.7), 208 (25.4), 207 (13.5), 206 (14.0), 196 (23.0), 152 (26.8), 134 (19.8).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 75.80 (76.20), H: 6.90 (5.95), N: 5.48 (6.20).

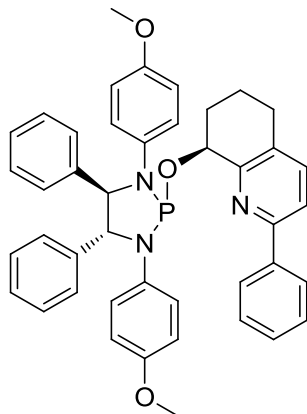
[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -48.0 (*c* = 1.00, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

DC: *R<sub>f</sub>* = 0.31 (Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 20 : 5 : 1).



**(S)-8-(((4R,5R)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin (66f)**

Nach **AAV 1** wurde das (S)-2-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin-8-ol (42.0 mg, 0.188 mmol) eingesetzt. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (L = 15 cm, Ø = 2 cm, Hexan : Triethylamin : Ethylacetat = 20 : 5 : 1) wurde der Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66f** (100 mg, 0.148 mmol, 79%) als weisser Feststoff erhalten.



$C_{43}H_{40}N_3O_3P$  (677.78 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.77 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$ ), 1.97 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$ ), 2.07 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$ ), 2.14 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$ ), 2.71 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$ ), 2.81 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$ ), 3.37 ( $s$ , 3 H,  $OCH_3$ ), 3.65 ( $s$ , 3 H,  $OCH_3$ ), 4.85 ( $dd$ , 1 H,  $^3J = 5.9$  Hz,  $^3J_{HP} = 3.9$  Hz,  $CHN$ ), 5.13 ( $d$ , 1 H,  $^3J = 5.9$  Hz,  $CHN$ ), 5.54 ( $dt$ , 1 H,  $^3J = 9.1$  Hz,  $^3J_{HP} = 3.2$  Hz,  $POCH$ ), 6.15 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 6.67 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 6.84 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.02 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.16-7.25 ( $m$ , 8 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.38-7.46 ( $m$ , 4 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.49 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.58 ( $d$ , 1 H,  $^3J = 8.1$  Hz,  $C_{Arom}H$ ), 7.99 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Arom}H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 100 MHz):  $\delta$  = 17.6 ( $POCHCH_2CH_2$ ), 28.0 ( $POCHCH_2CH_2CH_2$ ), 31.3 ( $POCHCH_2$ ), 55.0 ( $OCH_3$ ), 55.5 ( $OCH_3$ ), 72.1 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 14.1$  Hz,  $POCH$ ), 73.1 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 8.0$  Hz,  $CHN$ ), 73.6 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 8.8$  Hz,  $CHN$ ), 113.7 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 114.3 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 118.3 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 14.1$  Hz, 2 x  $C_{Arom}H$ ), 119.3 ( $C_{Arom}H$ ), 121.7 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 9.2$  Hz, 2 x  $C_{Arom}H$ ), 126.9 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 127.3 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 127.4 ( $C_{Arom}H$ ), 127.6 ( $C_{Arom}H$ ), 127.7 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.4 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.6 (3 x  $C_{Arom}H$ ), 128.6 ( $C_{Arom}H$ ), 129.9 ( $C_{Arom}H$ ), 131.4 ( $C_{Arom}$ ), 136.0 ( $d$ ,  $J_{CP} = 12.2$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 137.9 ( $C_{Arom}H$ ), 138.2 ( $t$ ,  $J_{CP} = 11.0$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 139.3 ( $C_{Arom}$ ), 140.9 ( $d$ ,  $J_{CP} = 2.0$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 141.1 ( $C_{Arom}$ ), 153.9 ( $d$ ,  $J_{CP} = 2.0$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 154.0 ( $d$ ,  $J_{CP} = 2.6$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 154.3 ( $C_{Arom}$ ), 155.0 ( $C_{Arom}$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3059w, 3028w, 2999w, 2924m, 2851w, 2833w, 1593w, 1558w, 1504s, 1458m, 1439w, 1348w, 1286w, 1234s, 1178m, 1126w, 1065w, 1028m, 941m, 910m, 851w, 818s, 770s, 692s.

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 121.1 (s).

MS (EI, 70 eV, ca. 300 °C),  $m/z$  (%): 677 (17.1), 470 (36.0), 469 (100,  $M^+$ ), 377 (16.4), 376 (11.2), 289 (11.2), 258 (12.9), 212 (24.7), 211 (17.4), 208 (19.4), 196 (14.3), 152 (15.8), 134 (14.1).

HRMS (ESI,  $m/z$ ) für  $[C_{43}H_{41}O_3N_3P+H]^+$  berechnet: 678.2880; gefunden: 678.2891.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 75.40 (76.20), H: 6.97 (5.95), N: 5.45 (6.20).

$[a]_D^{20}$ : +188.0 ( $c$  = 1.02,  $CH_2Cl_2$ ).

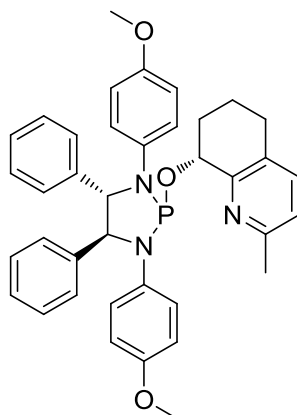
DC:  $R_f$  = 0.25 (Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 20 : 5 : 1).

### 9.3 (S,S)-P,N-Liganden

#### (R)-8-(((4S,5S)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin (66g)

Nach **AAV 1** wurde *abs.* Triethylamin (0.22 ml, 1.62 mmol), *abs.* Toluol (1.0 ml),  $\text{PCl}_3$  (70  $\mu\text{l}$ , 0.80 mmol), (S,S)-Diamin ((–)-**62**) (162 mg, 0.38 mmol) in *abs.* Toluol (1.0 ml) verwendet und mit *abs.* Toluol (2 x 1.0 ml) nachgespült. Nach filtrieren über eine Schlenkfritte wurde mit *abs.* Toluol (2.0 ml) nachgespült. Am Schluss wurde das Phosphorchloridit ((–)-**64**) als gelben, klebrigen Rückstand erhalten, welcher ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt wurde.

Zu einer Lösung von der (S,S)-Phosphorchloridit-Spezies (–)-**64** (187 mg, 0.38 mmol) in *abs.* Toluol (2.0 ml), die Lösung von DMAP (46.7 mg, 0.38 mmol), *abs.* Triethylamin (0.53 ml, 3.82 mmol) in *abs.* Toluol (1.0 ml) zugegeben. Daraufhin wurde eine Lösung von (R)-2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin-8-ol (62.3 mg, 0.38 mmol) in *abs.* Toluol (1.0 ml) zugetropft und mit *abs.* Toluol (3 x 1.0 ml) nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 20 h gerührt. Nach der Filtration wurde mit *abs.* Toluol (3.0 ml) nachgespült. Nach Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 3 cm, Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 15 : 3 : 1) wurde der Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66g** (161 mg, 0.26 mmol, 68%) als weisser Feststoff erhalten.



$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$  (615.71 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.73 (*m*, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.89 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.06 (*m*, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.32 (*s*, 3 H,  $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{-CH}_3$ ), 2.63 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.74 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.62 (*s*, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.67 (*s*, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.86 (*dd*, 1 H,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $^3J_{\text{HP}}$  = 3.0 Hz,  $\text{CHN}$ ), 5.11 (*d*, 1 H,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $\text{CHN}$ ), 5.34 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{POCH}$ ), 6.52 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 6.67 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 6.89 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 6.91 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 6.97 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 7.16 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.21-7.27 (*m*, 7 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.45 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz):  $\delta$  = 17.8 ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 23.9 ( $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{-CH}_3$ ), 27.8 ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{POCHCH}_2$ ), 55.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 72.1 (*d*,  $^2J_{\text{CP}}$  = 55.5 Hz,  $\text{CHN}$ ), 73.2 (*d*,  $^2J_{\text{CP}}$  = 32.0 Hz,  $\text{CHN}$ ), 73.6 (*d*,  $^2J_{\text{CP}}$  = 35.0 Hz,  $\text{POCHCH}_2$ ), 113.7 (2 x  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 114.2 (2 x  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 118.3 ( $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 118.4 ( $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 122.3 ( $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 122.6 ( $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 122.7 ( $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 127.4 ( $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 127.6 (2 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 127.6 ( $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 127.8 (2 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 128.4 (2 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 128.5 (2 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 129.3 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 136.0 (*d*,  $^2J_{\text{CP}}$  = 44.5 Hz,  $\text{C}_{\text{AnisolNP}}$ ), 137.1 ( $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 138.2 (*d*,  $^2J_{\text{CP}}$  = 87.0 Hz,  $\text{C}_{\text{AnisolNP}}$ ), 140.5 (*d*,  $^2J_{\text{CP}}$  = 13.0 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 140.9 ( $\text{C}_{\text{Arom(ipsO)}}$ ), 153.8 (*s*,  $\text{C}_{\text{AnisolO}}$ ), 154.4 (*m<sub>c</sub>*,  $\text{C}_{\text{AnisolO}}$ ), 154.4 (*m<sub>c</sub>*,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 155.6 ( $\text{C}_{\text{Pyr}}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 121.0 (*s*).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3031w, 2996w, 2928s, 2859m, 1732w, 1598w, 1573w, 1507s, 1460s, 1349w, 1239s, 1180m, 1123w, 1035s, 947m, 913m, 855w, 821m, 769m, 704m, 525m.



**MS** (EI, 70 eV, ca. 250 °C),  $m/z$  (%): 615 (9.4), 470 (34.0), 469 (100,  $M^+$ ), 315 (14.4), 314 (10.5), 289 (13.6), 258 (17.3), 212 (21.7), 211 (17.8), 210 (9.6), 196 (16.6), 152 (19.3), 146 (16.1), 134 (16.1).

**HRMS** (ESI,  $m/z$ ) für  $[C_{38}H_{39}O_3N_3P+H]^+$  berechnet: 616.2724; gefunden: 616.2733.

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 74.87 (74.13), H: 7.16 (6.22), N: 5.99 (6.82).

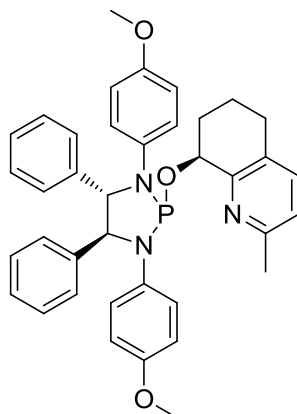
$[\alpha]_D^{20}$ : -123.3 ( $c = 0.99$ ,  $CH_2Cl_2$ ).

**Smp.:** 68 °C.

**DC:**  $R_f = 0.12$  (Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 15 : 3 : 1).

**(S)-8-(((4S,5S)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin (66h)**

Nach **AAV 1** wurde zu einer Lösung von der (S,S)-Phosphorchloridit-Spezies (–)-**64** (221 mg, 0.45 mmol) in *abs.* Toluol (2.0 ml), die Lösung von DMAP (55.2 mg, 0.45 mmol), *abs.* Triethylamin (0.63 ml, 4.52 mmol) in *abs.* Toluol (1.0 ml) zugegeben. Daraufhin wurde eine Lösung von (S)-2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin-8-ol (73.8 mg, 0.45 mmol) in *abs.* Toluol (1.0 ml) zugetropft und mit *abs.* Toluol (3 x 1.0 ml) nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 20 h gerührt. Nach der Filtration wurde mit *abs.* Toluol (3.0 ml) nachgespült. Nach Säulenchromatographie (L = 22 cm, Ø = 3 cm, Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 15 : 3 : 1) wurde der Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66h** (214 mg, 0.35 mmol, 76%) als weisser Feststoff erhalten.



$C_{38}H_{38}N_3O_3P$  (615.71 g/mol):

**$^1H$  NMR** ( $CD_2Cl_2$ , 500 MHz):  $\delta = 1.20$  (*m*, 1 H,  $POCHCH_2$ ), 1.47 (*m*, 2 H, 1 x  $POCHCH_2CH_2$ , 1 x  $POCHCH_2$ ), 1.78 (*m*, 1 H,  $POCHCH_2CH_2$ ), 2.52 (*s*, 3 H,  $C_{Pyr}-CH_3$ ), 2.58 (*m\_c*, 1 H,  $POCHCH_2CH_2CH_2$ ), 2.72 (*dt*, 1 H,  $^2J = 4.5$  Hz,  $J = 16.5$  Hz,  $POCHCH_2CH_2CH_2$ ), 3.65 (*s*, 3 H,  $OCH_3$ ), 3.67 (*s*, 3 H,  $OCH_3$ ), 4.89 (*dd*, 1 H,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^3J_{HP} = 2.0$  Hz,  $CHN$ ), 5.00 (*d*, 1 H,  $^3J = 8.5$  Hz,  $CHN$ ), 5.04 (*dt*, 1 H,  $^3J = 9.5$  Hz,  $^3J_{HP} = 4.5$  Hz,  $POCH$ ), 6.68 (*m\_c*, 4 H,  $C_{Anisol}H$ ), 6.98 (*m\_c*, 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 7.01 (*d*, 1 H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $C_{Arom}H$ ), 7.05-7.16 (*m*, 7 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.20 (*m\_c*, 5 H, 2 x  $C_{Anisol}H$ , 3 x  $C_{Arom}H$ ), 7.31 (*d*, 1 H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $C_{Arom}H$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** ( $CD_2Cl_2$ , 125 MHz):  $\delta = 18.0$  ( $POCHCH_2CH_2$ ), 24.1 ( $C_{Pyr}-CH_3$ ), 28.1 ( $POCHCH_2CH_2CH_2$ ), 31.3 ( $POCHCH_2$ ), 55.3 ( $CH_3O$ ), 55.4 ( $CH_3O$ ), 71.6 (*d*,  $J_{CP} = 7.3$  Hz,  $CHN$ ), 72.7 (*d*,  $^2J_{CP} = 22.0$  Hz,  $POCH$ ), 73.7 (*d*,  $^2J_{CP} = 8.6$  Hz,  $CHN$ ), 113.9 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 114.1 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 119.2 ( $C_{Anisol}H$ ), 119.3 ( $C_{Anisol}H$ ), 122.3 ( $C_{Arom}H$ ), 123.3 ( $C_{Anisol}H$ ), 123.4 ( $C_{Anisol}H$ ), 127.3 ( $C_{Arom}H$ ), 127.6 ( $C_{Arom}H$ ), 128.0 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.1 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.2 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.3 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 129.4 ( $C_{Arom}$ ), 136.1 (*d*,  $J_{CP} = 8.4$  Hz,  $C_{Anisol}NP$ ), 137.3 ( $C_{Arom}H$ ), 137.8 (*d*,  $^2J_{CP} = 22.5$  Hz,  $C_{Anisol}NP$ ), 139.3 (*d*,  $^2J_{CP} = 3.6$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 140.3

( $C_{\text{Arom}}(\textit{ipso})$ ), 153.9 ( $s$ ,  $C_{\text{AnisolO}}$ ), 155.0 ( $d$ ,  $J_{\text{CP}} = 5.3$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 155.0 ( $d$ ,  $J_{\text{CP}} = 3.1$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 155.8 ( $C_{\text{Pyr}}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta = 130.3$  ( $s$ ).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3030w, 2998w, 2928s, 2861m, 1736w, 1598w, 1508s, 1460s, 1350w, 1285m, 1238s, 1179m, 1123w, 1034s, 964m, 943m, 913m, 826s, 770m, 709m, 527m.

MS (EI, 70 eV, ca. 250 °C),  $m/z$  (%): 615 (10.3), 470 (33.6), 469 (100,  $\text{M}^+$ ), 315 (13.9), 314 (10.4), 289 (12.8), 258 (16.9), 212 (19.0), 211 (15.0), 196 (13.6), 152 (16.7), 146 (12.4), 134 (13.1).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 74.75 (74.13), H: 6.81 (6.22), N: 6.16 (6.82).

HRMS (ESI,  $m/z$ ) für  $[\text{C}_{38}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{N}_3\text{P}+\text{H}]^+$  berechnet: 616.2724; gefunden: 616.2735.

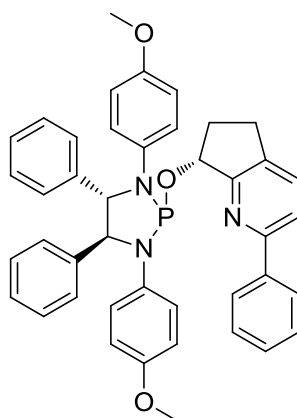
$[\alpha]_D^{20}$ :  $-66.1$  ( $c = 1.08$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Smp.: 67.6 °C.

DC:  $R_f = 0.15$  (Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 15 : 3 : 1).

## (*R*)-7-(((4*S*,5*S*)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-6,7-dihydro-5*H*-cyclopenta[*b*]pyridin (**66i**)

Nach **AAV 1** wurde zu einer Lösung von der (*S,S*)-Phosphorchloridit-Spezies (–)-**64** (268 mg, 0.55 mmol) in *abs.* Toluol (1.5 ml), die Lösung von DMAP (67.1 mg, 0.55 mmol), *abs.* Triethylamin (0.77 ml, 5.49 mmol) in *abs.* Toluol (2.5 ml) zugegeben. Daraufhin wurde eine Lösung von (*R*)-2-Phenyl-6,7-dihydro-5*H*-cyclopenta[*b*]pyridin-7-ol (116 mg, 0.55 mmol) in *abs.* Toluol (1.5 ml) zugetropft und mit *abs.* Toluol (3 x 0.5 ml) nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 19 h gerührt. Nach der Filtration wurde mit *abs.* Toluol (2.0 ml) nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie ( $L = 15$  cm,  $\varnothing = 3$  cm, Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 6 : 2 : 1) wurde der Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66i** (205 mg, 0.31 mmol, 56%) als weisser Feststoff erhalten.



$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$  (663.75 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta = 1.84$  ( $m_c$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2$ ), 2.29 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2$ ), 2.77 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.99 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.57 ( $s$ , 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.64 ( $s$ , 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.97 ( $dd$ , 1 H,  $^3J = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 2.5$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 5.20 ( $d$ , 1 H,  $^3J = 7.0$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 5.78 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCH}$ ), 6.56 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 6.62 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 7.00 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 7.07 ( $m$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 7.18 ( $m$ , 5 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.24 ( $m$ , 3 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.36 ( $m_c$ , 3 H,  $\text{Pyr-C}_{\text{PhenylH}}(\textit{meta, para})$ ), 7.43 ( $m$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.62 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{PyrH}}$ ), 7.93 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{Pyr-C}_{\text{PhenylH}}(\textit{ortho})$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta = 27.5$  ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 32.7 ( $d$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 1.8$  Hz,  $\text{POCHCH}_2$ ), 55.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 72.5 ( $d$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 8.4$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 73.3 ( $d$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 9.0$  Hz,

CHN), 77.1 (*d*,  $^2J_{CP} = 7.1$  Hz, POCH), 113.8 (2 x  $C_{AnisolH}$ ), 113.9 (2 x  $C_{AnisolH}$ ), 119.1 ( $C_{AnisolH}$ ), 119.2 ( $C_{AnisolH}$ ), 119.4 ( $C_{PyrH}$ ), 122.0 ( $C_{AnisolH}$ ), 122.1 ( $C_{AnisolH}$ ), 126.7 (2 x  $C_{PhenylH}$ ), 127.3 ( $C_{AromH}$ ), 127.5 ( $C_{AromH}$ ), 127.6 (2 x  $C_{AromH}$ ), 127.7 (2 x  $C_{AromH}$ ), 128.2 (2 x  $C_{AromH}$ ), 128.3 (2 x  $C_{AromH}$ ), 128.3 (2 x  $C_{AromH}$ ), 128.4 ( $C_{AromH}$ ), 133.3 ( $C_{PyrH}$ ), 135.6 (*d*,  $J_{CP} = 0.8$  Hz,  $C_{Pyr}$ ), 135.8 (*d*,  $^2J_{CP} = 10.4$  Hz,  $C_{Anisol}$ ), 137.7 (*d*,  $J_{CP} = 22.3$  Hz,  $C_{Anisol}$ ), 139.1 ( $C_{Arom}$ ), 139.9 ( $C_{Arom}$ ), 139.9 ( $C_{Arom}$ ), 154.0 (*d*,  $J_{CP} = 1.0$  Hz,  $C_{Anisol}$ ), 154.3 (*d*,  $J_{CP} = 2.6$  Hz,  $C_{Anisol}$ ), 156.0 ( $C_{Pyr}$ ), 162.8 (*d*,  $J_{CP} = 3.5$  Hz,  $C_{Pyr}$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 162 MHz):  $\delta = 117.8$  (s).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3031w, 2933m, 2834m, 1735w, 1586w, 1506s, 1447s, 1238s, 1180m, 1123w, 1034s, 942s, 824s, 770s, 698m, 527w.

MS (EI, 70 eV, ca. 300 °C),  $m/z$  (%): 663 (16.5), 471 (12.5), 470 (53.5), 469 (100,  $M^+$ ), 468 (14.8), 301 (25.4), 289 (15.0), 258 (21.5), 241 (13.5), 213 (13.4), 212 (89.0), 211 (47.6), 210 (16.9), 196 (33.5), 195 (14.2), 194 (39.5), 193 (27.2), 167 (10.3), 152 (31.6), 134 (25.5).

HRMS (ESI,  $m/z$ ) für  $[C_{42}H_{39}O_3N_3P+H]^+$  berechnet: 664.2724; gefunden: 664.2727.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 75.16 (76.00), H: 5.90 (5.77), N: 6.00 (6.33).

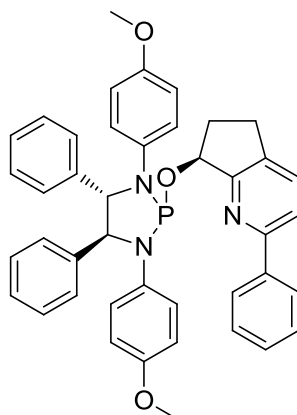
$[a]_D^{20}$ :  $-127.4$  ( $c = 1.00$ ,  $CH_2Cl_2$ ).

Smp.: 91.1 °C.

DC:  $R_f = 0.36$  (Hexan : Ethylacetat = 1 : 1).

**(S)-7-(((4S,5S)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyridin (66j)**

Nach AAV 1 wurde zu einer Lösung von der (S,S)-Phosphorchloridit-Spezies (–)-**64** (138 mg, 0.28 mmol) in *abs.* Toluol (1.0 ml), die Lösung von DMAP (35.0 mg, 0.28 mmol), *abs.* Triethylamin (0.39 ml, 2.83 mmol) in *abs.* Toluol (1.0 ml) zugegeben. Daraufhin wurde eine Lösung von (S)-2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyridin-7-ol (60.0 mg, 0.28 mmol) in *abs.* Toluol (1.0 ml) zugetropft und mit *abs.* Toluol (3 x 0.5 ml) nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 20 h gerührt. Nach der Filtration wurde mit *abs.* Toluol (2.0 ml) nachgespült. Nach Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 3 cm, Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 18 : 3 : 1) wurde der Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66j** (87 mg, 0.13 mmol, 46%) als weisser Feststoff erhalten.



$C_{42}H_{38}N_3O_3P$  (663.75 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 500 MHz):  $\delta = 1.60$  ( $m_c$ , 1 H, POCHCH<sub>2</sub>), 1.91 ( $m_c$ , 1 H, POCHCH<sub>2</sub>), 2.70 ( $m_c$ , 1 H, POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.93 ( $m_c$ , 1 H, POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.59 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.67 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.95 (dd, 1 H,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^3J_{HP} = 2.0$  Hz, CHN), 5.05 (d, 1 H,  $^3J = 8.5$  Hz, CHN), 5.52 (m, 1 H, POCH), 6.52 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{AnisolH}$ ), 6.72 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{AnisolH}$ ), 7.03 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{AnisolH}$ ),

7.08 (*m*, 2 H,  $C_{\text{Arom}}H$ ), 7.14 (*m*, 4 H,  $C_{\text{Arom}}H$ ), 7.22 (*m*, 6 H, 2 x  $C_{\text{Anisol}}H$ , 4 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 7.41 (*m<sub>c</sub>*, 3 H, Pyr- $C_{\text{Phenyl}}H(\text{meta, para})$ ), 7.64 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $C_{\text{Pyr}}H$ ), 8.06 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, Pyr- $C_{\text{Phenyl}}H(\text{ortho})$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  = 27.3 ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 32.7 (*d*,  $^3J_{\text{CP}}$  = 2.0 Hz,  $\text{POCHCH}_2$ ), 55.3 (2 x  $\text{OCH}_3$ ), 71.7 (*d*,  $^2J_{\text{CP}}$  = 7.3 Hz, CHN), 73.7 (*d*,  $^2J_{\text{CP}}$  = 8.5 Hz, CHN), 78.5 (*d*,  $^2J_{\text{CP}}$  = 22.9 Hz, POCH), 114.1 (2 x  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 114.2 (2 x  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 119.3 ( $C_{\text{Anisol}}H$ ), 119.4 ( $C_{\text{Anisol}}H$ ), 119.8 ( $C_{\text{Arom}}H$ ), 123.4 ( $C_{\text{Anisol}}H$ ), 123.5 ( $C_{\text{Anisol}}H$ ), 127.1 (2 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 127.4 ( $C_{\text{Arom}}H$ ), 127.7 ( $C_{\text{Arom}}H$ ), 128.0 (2 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 128.1 (2 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 128.2 (2 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 128.3 (2 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 128.6 (3 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 133.6 ( $C_{\text{Arom}}H$ ), 135.2 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 135.9 (*d*,  $^2J_{\text{CP}}$  = 8.4 Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 137.5 (*d*,  $J_{\text{CP}}$  = 22.1 Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 139.1 (*d*,  $J_{\text{CP}}$  = 3.5 Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 139.7 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 139.9 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 154.1 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 155.1 (*d*,  $J_{\text{CP}}$  = 3.0 Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 156.4 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 163.4 ( $C_{\text{Arom}}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 129.7 (s).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3059w, 3030w, 2997w, 2949w, 2924w, 2853w, 2833w, 1734w, 1504s, 1452m, 1439m, 1286w, 1232s, 1178m, 1122w, 1030s, 977m, 943m, 916w, 824m, 770m, 744w, 690s, 671s, 642m.

MS (EI, 70 eV, ca. 300 °C),  $m/z$  (%): 663 (10.8), 486 (26.7), 470 (32.7), 469 (11.8), 301 (11.3), 213 (13.5), 212 (100,  $M^+$ ), 211 (84.8), 210 (10.6), 196 (34.2), 194 (12.6), 152 (13.7), 134 (12.6).

HRMS (ESI,  $m/z$ ) für  $[\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{N}_3\text{P}+H]^+$  berechnet: 664.2724; gefunden: 664.2732.

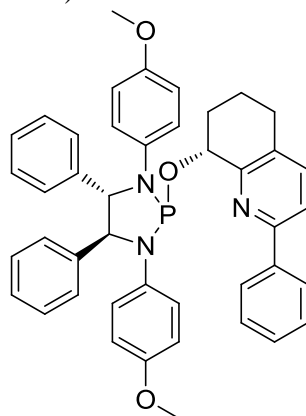
EA [gefunden (berechnet)]: C: 75.48 (76.00), H: 6.31 (5.77), N: 5.60 (6.33).

$[a]_D^{20}$ : +18.4 ( $c$  = 0.23,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

DC:  $R_f$  = 0.16 (Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 18 : 3 : 1).

## (*R*)-8-(((4*S*,5*S*)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin (66k)

Nach AAV 1 wurde das (*R*)-2-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin-8-ol (84.0 mg, 0.372 mmol) eingesetzt. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (L = 22 cm, Ø = 3 cm, Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 15 : 3 : 1) wurde der Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66k** (168 mg, 0.248 mmol, 66%) als weisser Feststoff erhalten.



$\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$  (677.78 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.76 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.97 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{POCHCH}_2$ ), 2.01 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.16 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{POCHCH}_2$ ), 2.72 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.82 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.38 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.66 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.87 (dd, 1 H,  $^3J$  = 6.0 Hz,  $^3J_{\text{HP}}$  = 4.0 Hz, CHN), 5.14 (*d*, 1 H,  $^3J$  = 5.5 Hz, CHN), 5.56 (*dt*, 1 H,  $^3J$  = 9.5 Hz,  $^3J_{\text{HP}}$  = 3.5 Hz, POCH), 6.16 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 6.68 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 6.85 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 7.03 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 7.18 (*m*, 3 H,  $C_{\text{Arom}}H$ ), 7.25 (*m*, 5 H,

$C_{\text{Arom}}H$ ), 7.40 (*m*, 3 H, Pyr- $C_{\text{Phenyl}}H(\text{meta, para})$ ), 7.45 (*d*, 1 H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $C_{\text{Pyr}}H$ ), 7.50 (*m*, 2 H,  $C_{\text{Arom}}H$ ), 7.59 (*d*, 1 H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $C_{\text{Pyr}}H$ ), 8.00 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, Pyr- $C_{\text{Phenyl}}H(\text{ortho})$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 125 MHz):  $\delta = 17.6$  (POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.0 (POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.3 (*d*,  $^3J_{CP} = 6.5$  Hz, POCHCH<sub>2</sub>), 55.0 (OCH<sub>3</sub>), 55.5 (OCH<sub>3</sub>), 72.1 (*d*,  $^2J_{CP} = 14.1$  Hz, POCH), 73.1 (*d*,  $^2J_{CP} = 8.3$  Hz, CHN), 73.7 (*d*,  $^2J_{CP} = 8.9$  Hz, CHN), 113.7 (2 x  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 114.3 (*d*,  $^3J_{CP} = 0.9$  Hz, 2 x  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 118.3 ( $C_{\text{Anisol}}H$ ), 118.4 ( $C_{\text{Anisol}}H$ ), 119.5 ( $C_{\text{Pyr}}H$ ), 121.6 ( $C_{\text{Anisol}}H$ ), 121.7 ( $C_{\text{Anisol}}H$ ), 126.9 (2 x Pyr- $C_{\text{Phenyl}}H(\text{ortho})$ ), 127.3 (2 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 127.5 ( $C_{\text{Arom}}H$ ), 127.6 ( $C_{\text{Arom}}H$ ), 127.7 (2 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 128.4 (2 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 128.6 (4 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 128.6 ( $C_{\text{Arom}}H$ ), 131.4 (*d*,  $J_{CP} = 1.0$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 136.0 (*d*,  $J_{CP} = 7.1$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 138.0 ( $C_{\text{Pyr}}H$ ), 138.2 (*d*,  $J_{CP} = 21.8$  Hz,  $C_{\text{Anisol}}NP$ ), 139.3 ( $C_{\text{Pyr}}$ ), 140.9 (*d*,  $J_{CP} = 3.1$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 141.2 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 153.9 (*d*,  $J_{CP} = 1.5$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 154.0 (*d*,  $J_{CP} = 3.1$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 154.4 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 155.0 (*d*,  $J_{CP} = 3.1$  Hz,  $C_{\text{Pyr}}$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 162 MHz):  $\delta = 121.1$  (s).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3031w, 2997w, 2933m, 2834w, 2056w, 1953w, 1885w, 1727m, 1592w, 1564w, 1506s, 1457s, 1349w, 1239s, 1181m, 1125m, 1035s, 947m, 914m, 821s, 769m, 734w, 697m, 526m.

MS (EI, 70 eV, ca. 300 °C), *m/z* (%): 677 (17.5), 470 (41.2), 469 (100,  $M^+$ ), 377 (19.1), 376 (13.4), 289 (12.8), 258 (17.4), 212 (33.9), 211 (20.5), 208 (20.8), 207 (11.5), 206 (10.7), 196 (16.9), 152 (18.3), 134 (14.3).

HRMS (ESI, *m/z*) für  $[C_{43}H_{41}O_3N_3P+H]^+$  berechnet: 678.2880; gefunden: 678.2892.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 75.98 (76.20), H: 6.46 (5.95), N: 5.51 (6.20).

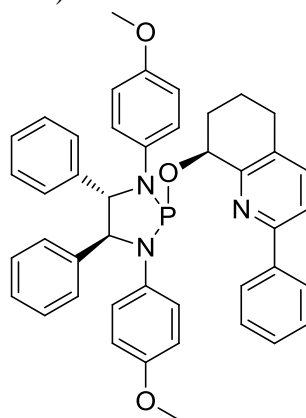
$[a]_D^{20}$ : -205.6 (*c* = 0.97,  $CH_2Cl_2$ ).

Smp.: 71.6 °C.

DC:  $R_f = 0.14$  (Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 15 : 3 : 1).

**(S)-8-(((4S,5S)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin (66l)**

Nach AAV 1 wurde das (S)-2-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-quinolin-8-ol (83.3 mg, 0.370 mmol) eingesetzt. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (L = 22 cm, Ø = 3 cm, Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 15 : 3 : 1) wurde der Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66l** (196 mg, 0.289 mmol, 78%) als weisser Feststoff erhalten.



$C_{43}H_{40}N_3O_3P$  (677.78 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 400 MHz):  $\delta = 1.30$  (*m<sub>c</sub>*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>), 1.53 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.59 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>), 1.85 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.66 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.81 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.48 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.68 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.87 (*dd*, 1 H,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^3J_{HP} = 2.0$  Hz, CHN), 5.02 (*d*, 1 H,  $^3J = 8.5$  Hz, CHN), 5.22

(*dt*, 1 H,  $^3J = 9.5$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 3.5$  Hz, POCH), 6.22 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $C_{\text{AnisolH}}$ ), 6.72 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $C_{\text{AnisolH}}$ ), 7.01 (*m*, 6 H, 4 x  $C_{\text{AnisolH}}$ , 2 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 7.07 (*m<sub>c</sub>*, 3 H,  $C_{\text{AromH}}$ ), 7.13 (*m*, 2 H,  $C_{\text{AromH}}$ ), 7.21 (*m*, 3 H,  $C_{\text{AromH}}$ ), 7.40 (*m*, 3 H, Pyr- $C_{\text{PhenylH}}(\text{meta, para})$ ), 7.52 (*d*, 1 H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $C_{\text{PyrH}}$ ), 7.65 (*d*, 1 H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $C_{\text{PyrH}}$ ), 8.08 (*dd*, 2 H,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 2.0$  Hz, Pyr- $C_{\text{PhenylH}}(\text{ortho})$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta = 17.7$  (POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.3 (POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.3 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 1.5$  Hz, POCHCH<sub>2</sub>), 55.3 (OCH<sub>3</sub>), 55.4 (OCH<sub>3</sub>), 71.7 (*d*,  $^2J_{\text{CP}} = 7.3$  Hz, CHN), 72.7 (*d*,  $^2J_{\text{CP}} = 21.5$  Hz, POCH), 73.6 (*d*,  $^2J_{\text{CP}} = 8.8$  Hz, CHN), 113.9 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 1.0$  Hz, 2 x  $C_{\text{AnisolH}}$ ), 114.1 (*d*,  $^3J_{\text{CP}} = 1.8$  Hz, 2 x  $C_{\text{AnisolH}}$ ), 118.6 ( $C_{\text{AnisolH}}$ ), 118.7 ( $C_{\text{AnisolH}}$ ), 119.5 ( $C_{\text{PyrH}}$ ), 123.3 ( $C_{\text{AnisolH}}$ ), 123.4 ( $C_{\text{AnisolH}}$ ), 127.1 (2 x Pyr- $C_{\text{PhenylH}}(\text{ortho})$ ), 127.3 ( $C_{\text{AromH}}$ ), 127.7 ( $C_{\text{AromH}}$ ), 127.9 (2 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 128.1 (2 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 128.2 (2 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 128.4 (2 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 128.7 (3 x Pyr- $C_{\text{PhenylH}}(\text{meta, para})$ ), 131.5 (*d*,  $J_{\text{CP}} = 1.5$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 136.1 (*d*,  $J_{\text{CP}} = 8.8$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 137.5 (*d*,  $J_{\text{CP}} = 22.3$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 138.0 ( $C_{\text{PyrH}}$ ), 139.3 (*d*,  $J_{\text{CP}} = 3.5$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 139.5 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 140.3 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 153.6 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 154.8 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 155.1 (*d*,  $J_{\text{CP}} = 3.1$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 155.7 (*d*,  $J_{\text{CP}} = 5.4$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta = 129.6$  (s).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3031w, 2998w, 2930m, 2863m, 1736w, 1591w, 1563w, 1507s, 1458s, 1350w, 1287m, 1238s, 1180m, 1124w, 1034s, 1002w, 945m, 915m, 877w, 825s, 771s, 729m, 698m, 655w, 528w.

MS (EI, 70 eV, ca. 300 °C),  $m/z$  (%): 677 (17.5), 470 (38.6), 469 (100,  $\text{M}^+$ ), 377 (19.2), 376 (13.6), 289 (13.0), 258 (18.2), 212 (26.9), 211 (17.6), 208 (17.8), 196 (14.9), 152 (18.1), 134 (13.7).

HRMS (ESI,  $m/z$ ) für  $[\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{N}_3\text{P}+\text{H}]^+$  berechnet: 678.2880; gefunden: 678.2892.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 76.27 (76.20), H: 6.54 (5.95), N: 5.63 (6.20).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : +57.1 ( $c = 1.00$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

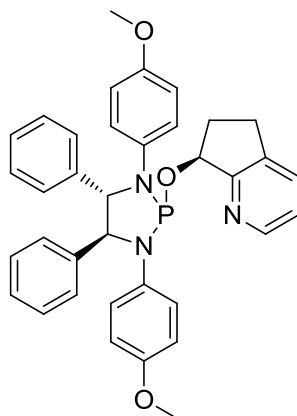
Smp.: 83.9 °C.

DC:  $R_f = 0.13$  (Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 15 : 3 : 1).

### (*S*)-7-(((4*S*,5*S*)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-6,7-dihydro-5*H*-cyclopenta[*b*]pyridin (282a)

Nach AAV 1 wurde zu einer Lösung von der (*S,S*)-Phosphorchloridit-Spezies (–)-**64** (230 mg, 0.47 mmol) in *abs.* Toluol (2.0 ml), die Lösung von DMAP (57.6 mg, 0.47 mmol), *abs.* Triethylamin (0.66 ml, 4.70 mmol) in *abs.* Toluol (2.0 ml) zugegeben. Daraufhin wurde eine Lösung von (*S*)-6,7-Dihydro-5*H*-cyclopenta[*b*]pyridin-7-ol (63.7 mg, 0.47 mmol) in *abs.* Toluol (1.0 ml) zugetropft und mit *abs.* Toluol (2 x 1.0 ml) nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 20 h gerührt. Nach der Filtration wurde mit *abs.* Toluol (3.0 ml) nachgespült. Nach Säulenchromatographie (L = 23 cm, Ø = 3 cm, Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 18 : 3 : 1) wurde der Diazaphospholidin-P,N-Ligand **282a** (126 mg, 0.21 mmol, 46%) als weisser Feststoff erhalten.





$C_{36}H_{34}N_3O_3P$  (587.65 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.54 ( $m_c$ , 1 H,  $POCHCH_2$ ), 1.89 ( $m_c$ , 1 H,  $POCHCH_2$ ), 2.66 ( $m_c$ , 1 H,  $POCHCH_2CH_2$ ), 2.88 ( $m_c$ , 1 H,  $POCHCH_2CH_2$ ), 3.67 ( $s$ , 3 H,  $OCH_3$ ), 3.68 ( $s$ , 3 H,  $OCH_3$ ), 4.92 ( $d$ , 1 H,  $^3J = 8.5$  Hz,  $CHN$ ), 5.03 ( $d$ , 1 H,  $^3J = 8.5$  Hz,  $CHN$ ), 5.45 ( $m$ , 1 H,  $POCH$ ), 6.71 ( $m_c$ , 4 H,  $C_{Anisol}H$ ), 7.01 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 7.10-7.28 ( $m$ , 13 H, 2 x  $C_{Anisol}H$ , 1 x  $C_{Pyr}H$ , 10 x  $C_{Arom}H$ ), 7.53 ( $m_c$ , 1 H,  $C_{Pyr}H$ ), 8.53 ( $m_c$ , 1 H,  $C_{Pyr}H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 125 MHz):  $\delta$  = 27.6 ( $POCHCH_2CH_2$ ), 32.6 ( $d$ ,  $^3J_{CP} = 2.3$  Hz,  $POCHCH_2$ ), 55.3 ( $OCH_3$ ), 55.4 ( $OCH_3$ ), 71.8 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 7.3$  Hz,  $CHN$ ), 73.7 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 8.5$  Hz,  $CHN$ ), 78.4 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 22.9$  Hz,  $POCH$ ), 114.0 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 114.1 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 119.3 ( $C_{Anisol}H$ ), 119.4 ( $C_{Anisol}H$ ), 122.8 ( $C_{Arom}H$ ), 123.5 ( $C_{Anisol}H$ ), 123.6 ( $C_{Anisol}H$ ), 127.5 ( $C_{Arom}H$ ), 127.7 ( $C_{Arom}H$ ), 128.0 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.1 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.2 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.3 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 132.8 ( $C_{Pyr}H$ ), 135.9 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 8.4$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 136.6 ( $C_{Arom}$ ), 137.5 ( $d$ ,  $J_{CP} = 22.3$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 139.0 ( $d$ ,  $J_{CP} = 3.6$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 140.0 ( $C_{Arom}$ ), 148.5 ( $C_{Pyr}H$ ), 154.1 ( $C_{Arom}$ ), 155.2 ( $d$ ,  $J_{CP} = 2.9$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 163.4 ( $d$ ,  $J_{CP} = 5.3$  Hz,  $C_{Arom}$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 129.7 ( $s$ ).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3033w, 2932w, 2856w, 1744w, 1582w, 1507s, 1456m, 1352w, 1294w, 1238s, 1174w, 1119w, 1034s, 983w, 945m, 827m, 792m, 772m, 715w, 538w.

MS (EI, 70 eV, ca. 250 °C),  $m/z$  (%): 588 (13.3), 587 (34.2), 471 (12.0), 470 (49.6), 469 (75.2), 468 (42.5), 376 (21.9), 346 (17.9), 301 (12.9), 289 (23.1), 259 (10.7), 258 (41.4), 213 (15.1), 212 (100,  $M^+$ ), 211 (86.6), 210 (43.1), 196 (35.9), 167 (11.1), 165 (12.7), 152 (44.4), 134 (26.5), 118 (19.5).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 73.51 (73.58), H: 6.03 (5.83), N: 6.94 (7.15).

$[a]_D^{20}$ : -103 ( $c = 1.01$ ,  $CH_2Cl_2$ ).

Smp.: 148.2 °C.

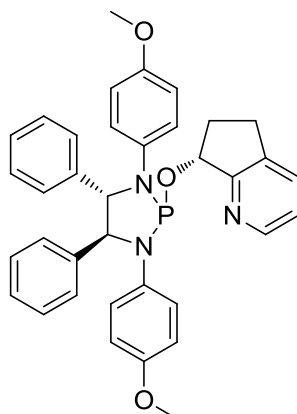
DC:  $R_f = 0.16$  (Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 18 : 3 : 1).

**(R)-7-(((4S,5S)-1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyridin (282b)**

Nach AAV 1 wurde zu einer Lösung von der (S,S)-Phosphorchloridit-Spezies (–)-64 (198 mg, 0.41 mmol) in *abs.* Toluol (2.0 ml) bei –78 °C, die Lösung von DMAP (49.5 mg, 0.41 mmol), *abs.* Triethylamin (0.57 ml, 4.05 mmol) in *abs.* Toluol (2.0 ml) zugegeben. Daraufhin wurde eine Lösung von (R)-6,7-Dihydro-5H-cyclopenta[b]pyridin-7-ol (54.8 mg, 0.41 mmol) in *abs.* Toluol (1.0 ml) zugetropft und mit *abs.* Toluol (3 x 0.5 ml) nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 20 h gerührt. Nach der Filtration wurde mit *abs.* Toluol (3.0 ml) nachgespült. Nach Säulenchromatographie (L = 22 cm, Ø = 2 cm, Hexan : Ethylacetat :

## Experimenteller Teil

Triethylamin = 18 : 3 : 1) wurde der Diazaphospholidin-P,N-Ligand **282b** (149 mg, 0.25 mmol, 63%) als weisser Feststoff erhalten.



$C_{36}H_{34}N_3O_3P$  (587.65 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.93 ( $m_c$ , 1 H,  $POCHCH_2$ ), 2.32 ( $m_c$ , 1 H,  $POCHCH_2$ ), 2.76 ( $m_c$ , 1 H,  $POCHCH_2CH_2$ ), 3.00 ( $m_c$ , 1 H,  $POCHCH_2CH_2$ ), 3.66 ( $s$ , 3 H,  $OCH_3$ ), 3.67 ( $s$ , 3 H,  $OCH_3$ ), 4.92 ( $dd$ , 1 H,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^3J_{HP} = 2.5$  Hz,  $CHN$ ), 5.13 ( $d$ , 1 H,  $^3J = 7.5$  Hz,  $CHN$ ), 5.66 ( $m$ , 1 H,  $POCH$ ), 6.61 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 6.70 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 6.97 ( $m_c$ , 4 H,  $C_{Anisol}H$ ), 7.10 ( $dd$ , 1 H,  $^3J = 7.5$  Hz,  $J = 4.5$  Hz,  $C_{Pyr}H$ ), 7.16 ( $m$ , 2 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.22 ( $m_c$ , 6 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.34 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.52 ( $d$ , 1 H,  $^3J = 7.5$  Hz,  $C_{Pyr}H$ ), 8.34 ( $d$ , 1 H,  $J = 4.5$  Hz,  $C_{Pyr}H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 125 MHz):  $\delta$  = 28.0 ( $POCHCH_2CH_2$ ), 32.8 ( $d$ ,  $^3J_{CP} = 2.8$  Hz,  $POCHCH_2$ ), 55.3 ( $OCH_3$ ), 55.4 ( $OCH_3$ ), 71.7 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 8.1$  Hz,  $CHN$ ), 73.6 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 8.8$  Hz,  $CHN$ ), 77.6 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 10.8$  Hz,  $POCH$ ), 113.9 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 114.1 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 118.9 ( $C_{Anisol}H$ ), 119.0 ( $C_{Anisol}H$ ), 122.8 ( $C_{Pyr}H$ ), 122.9 ( $C_{Anisol}H$ ), 123.0 ( $C_{Anisol}H$ ), 127.5 ( $C_{Arom}H$ ), 127.7 ( $C_{Arom}H$ ), 127.8 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 127.9 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.4 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.5 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 132.7 ( $C_{Pyr}H$ ), 135.8 ( $d$ ,  $^2J_{CP} = 10.3$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 137.0 ( $C_{Arom}$ ), 137.9 ( $d$ ,  $J_{CP} = 22.0$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 139.9 ( $d$ ,  $J_{CP} = 3.4$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 140.2 ( $C_{Arom}$ ), 148.4 ( $C_{Pyr}H$ ), 154.1 ( $C_{Arom}$ ), 154.8 ( $d$ ,  $J_{CP} = 2.6$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 163.0 ( $d$ ,  $J_{CP} = 3.5$  Hz,  $C_{Arom}$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 120.0 ( $s$ ).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3039w, 2928w, 2839w, 1581w, 1507s, 1452m, 1342w, 1238s, 1119w, 1035s, 944m, 823m, 769m, 708w, 528w.

MS (EI, 70 eV, ca. 250 °C),  $m/z$  (%): 588 (19.4), 587 (48.0), 471 (11.2), 470 (49.1), 469 (100,  $M^+$ ), 468 (48.1), 453 (11.2), 392 (11.2), 376 (25.6), 346 (19.0), 301 (16.3), 289 (27.5), 259 (11.9), 258 (46.4), 213 (12.3), 212 (80.8), 211 (85.3), 210 (44.8), 196 (35.4), 167 (11.2), 165 (13.9), 152 (44.2), 134 (25.8), 118 (17.1).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 73.43 (73.58), H: 5.97 (5.83), N: 7.00 (7.15).

$[a]_D^{20}$ : -110.5 ( $c = 1.04$ ,  $CH_2Cl_2$ ).

Smp.: 136 °C.

DC:  $R_f = 0.13$  (Hexan : Ethylacetat : Triethylamin = 18 : 3 : 1).



## 9.4 Diazaphospholidin-Iridium-Komplexsynthesen

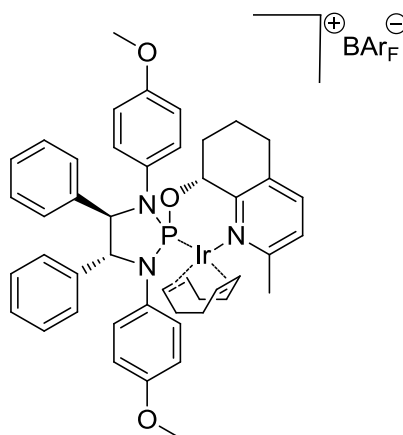
### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Iridium-Komplexe (AAV 2)<sup>[4]</sup>

Die Diazaphospholidin-P,N-Liganden **66** wurden mit  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in *abs.* Dichlormethan für ca. 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde  $\text{NaBAR}_\text{F}$  sowie *dest.* Wasser zugegeben und die Reaktionsmischung für 20-30 min stark gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit *dest.* Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat ( $\text{MgSO}_4$ ) getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie wurde der Iridium-Komplex als roter Feststoff erhalten.

#### 9.4.1 (*R,R*)-Iridium-Komplexe

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(*R*)-8-(((4*R*,5*R*)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**67a**)**

Nach **AAV 2** wurde zu Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66a** (41.0 mg, 66.6  $\mu\text{mol}$ ),  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (22.5 mg, 33.5  $\mu\text{mol}$ ) in *abs.* Dichlormethan (2.5 ml) zugegeben und zum Rückfluss erhitzt. Nach ca. 40 min unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt und  $\text{NaBAR}_\text{F}$  (88.6 mg, 100  $\mu\text{mol}$ ), sowie *dest.* Wasser (2.5 ml) zugegeben. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie ( $L = 8 \text{ cm}$ ,  $\varnothing = 2 \text{ cm}$ , Dichlormethan) wurde der Komplex **67a** (123 mg, 69.1  $\mu\text{mol}$ , quantitative Ausbeute) als roter Feststoff erhalten.



$\text{C}_{78}\text{H}_{62}\text{BF}_{24}\text{IrN}_3\text{O}_3\text{P}$  (1779.32 g/mol):

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta = 1.59$  ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.77 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.91 ( $m$ , 2 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.00 ( $m$ , 3 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.10 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2$ ), 2.14 ( $s$ , 3 H,  $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{CH}_3$ ), 2.19 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.29 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.39 ( $m$ , 2 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.72 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.89 ( $dt$ ,  $^3J = 16.7 \text{ Hz}$ ,  $J = 4.6 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2$ ), 3.56 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 3.65 ( $d$ , 3 H,  $J = 1.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{OCH}_3$ ), 3.74 ( $d$ , 3 H,  $J = 1.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{OCH}_3$ ), 4.27 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.67 ( $\text{app } t$ ,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CHN}$ ), 4.89 ( $d$ , 1 H,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CHN}$ ), 5.14 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 5.35 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 5.97 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCH}$ ), 6.44 ( $d$ , 4 H,  $J = 0.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 6.84 ( $m$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Aroml}}\text{H}$ ), 6.99 ( $d$ , 1 H,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.06 ( $m$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.09 ( $m$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.15 ( $m$ , 3 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.30 ( $m$ , 3 H,

## Experimenteller Teil

$C_{\text{Arom}}H$ ), 7.41 (*dd*, 2 H,  $J = 9.1$  Hz,  $J = 1.3$  Hz,  $C_{\text{Arom}}H$ ), 7.52 (*m*, 1 H,  $C_{\text{Arom}}H$ ), 7.54 (*s*, 4 H,  $\text{BAr}_F\text{-}H$ ), 7.70 (*app t*, 8 H,  $J_{\text{BH}} = 2.3$  Hz,  $\text{BAr}_F\text{-}H$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta = 18.1$  ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 24.5 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 4.3$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 25.6 ( $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{CH}_3$ ), 27.7 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 28.5 ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 30.1 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 8.6$  Hz,  $\text{POCHCH}_2$ ), 35.9 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 37.8 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 5.3$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 55.5 (2 x  $\text{OCH}_3$ ), 65.1 ( $\text{CH}$  (COD)), 72.2 ( $\text{CH}$  (COD)), 73.3 ( $\text{POCH}$ ), 73.8 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 2.4$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 74.0 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 2.4$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 87.3 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 24.5$  Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 101.8 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 9.1$  Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 114.4 (2 x  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 114.8 (2 x  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 117.6 (*t*,  $J_{\text{FC}} = 3.8$  Hz, 4 x  $C_{\text{Arom}}H$  ( $\text{BAr}_F$ )), 124.7 (*q*,  $J_{\text{FC}} = 270.9$  Hz, 8 x  $\text{CF}_3$  ( $\text{BAr}_F$ )), 125.1 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 5.7$  Hz, 2 x  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 126.9 (2 x  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 127.4 ( $C_{\text{Arom}}H$ ), 127.9 (2 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 128.2 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 3.3$  Hz, 2 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 128.6 (*t*,  $J_{\text{PC}} = 13.4$  Hz, 3 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 128.9 (*qq*,  $J_{\text{FC}} = 31.0$  Hz,  $J_{\text{BC}} = 3.0$  Hz, 8 x  $C_{\text{Arom}}\text{CF}_3$  ( $\text{BAr}_F$ )), 129.0 (3 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 131.7 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 12.4$  Hz,  $C_{\text{Anisol}}N$ ), 133.6 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 3.3$  Hz,  $C_{\text{Anisol}}N$ ), 134.6 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 134.9 (8 x  $C_{\text{Arom}}H$  ( $\text{BAr}_F$ )), 137.7 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 1.9$  Hz,  $C_{\text{Arom}}(\textit{ipso})$ ), 138.9 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 7.1$  Hz,  $C_{\text{Arom}}(\textit{ipso})$ ), 140.6 ( $C_{\text{Arom}}H$ ), 153.8 ( $\text{C}_{\text{Pyr}}$ ), 157.0 ( $C_{\text{Anisol}}O$ ), 158.3 ( $C_{\text{Anisol}}O$ ), 158.4 ( $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{-CH}_3$ ), 161.8 (*q*,  $J_{\text{BC}} = 49.9$  Hz, 4 x  $\text{BC}_{\text{Arom}}$  ( $\text{BAr}_F$ )).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta = 92.6$  (*s*).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2954w, 1609w, 1510m, 1355s, 1278s, 1127s, br, 964w, 889w, 836w, 711w, 676w.

MS (EI, 50 °C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $m/z$  (%): 918 (10.5), 917 (45.0), 916 (100,  $\text{M}^+$ ), 915 (27.0), 914 (55.0).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 52.84 (52.65), H: 3.53 (3.51), N: 2.47 (2.36).

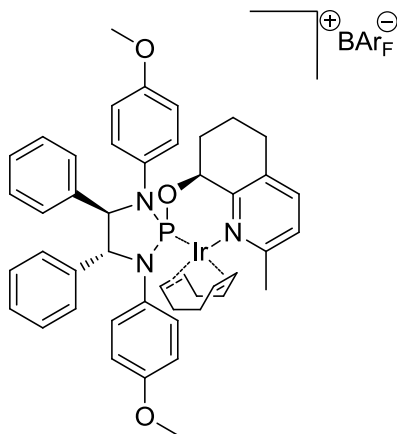
$[a]_D^{20}$ :  $-9.7$  ( $c = 0.53$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Smp: 86 °C.

DC:  $R_f = 0.71$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-8-(((4R,5R)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**67b**)**

Nach **AAV 2** wurde zu dem Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66b** (50.0 mg, 81.2  $\mu\text{mol}$ ),  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (28.3 mg, 40.6  $\mu\text{mol}$ ) in *abs.* Dichlormethan (3.0 ml),  $\text{NaBAr}_F$  (108 mg, 122  $\mu\text{mol}$ ) sowie *dest.* Wasser (3.0 ml) gegeben. Nach Säulenchromatographie ( $L = 15$  cm,  $\varnothing = 2$  cm, Dichlormethan) wurde der Komplex **67b** (145 mg, 81.5  $\mu\text{mol}$ , quantitative Ausbeute) als roter Feststoff erhalten.



$C_{78}H_{62}BF_{24}IrN_3O_3P$  (1779.32 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.18 ( $m_c$ , 2 H,  $CH_2$  (COD)), 1.65 ( $m$ , 1 H,  $CH_2$  (COD)), 1.77 ( $m$ , 1 H,  $POCHCH_2CH_2CH_2$ ), 1.97 ( $m$ , 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.05 ( $m$ , 3 H, 1 x  $POCHCH_2CH_2CH_2$ , 2 x  $POCHCH_2CH_2$ ), 2.24 ( $m$ , 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.35 ( $m$ , 1 H,  $POCHCH_2$ ), 2.45 ( $m$ , 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.56 ( $s$ , 3 H,  $C_{Pyr}CH_3$ ), 2.64 ( $m$ , 1 H,  $POCHCH_2$ ), 2.72 ( $m$ , 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.85 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$  (COD)), 3.34 ( $m$ , 1 H,  $CH$  (COD)), 3.48 ( $quint.$ , 1 H,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $CH$  (COD)), 3.59 ( $s$ , 3 H,  $OCH_3$ ), 3.71 ( $s$ , 3 H,  $OCH_3$ ), 4.67 ( $dd$ , 1 H,  $^3J$  = 8.5 Hz,  $J_{HP}$  = 1.0 Hz,  $CHN$ ), 5.10 ( $m_c$ , 1 H,  $CH$  (COD)), 5.13 ( $dd$ , 1 H,  $^3J$  = 8.5 Hz,  $J_{HP}$  = 5.0 Hz,  $CHN$ ), 5.35 ( $m_c$ , 1 H,  $CH$  (COD)), 6.18 ( $m$ , 1 H,  $POCH$ ), 6.36 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 6.71 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 6.79 ( $d$ , 1 H,  $J$  = 8.0 Hz,  $C_{Pyr}H$ ), 6.83 ( $d$ , 2 H,  $J$  = 9.0 Hz,  $C_{Anisol}H$ ), 7.02 ( $m$ , 2 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.09 ( $d$ , 2 H,  $J$  = 8.0 Hz,  $C_{Anisol}H$ ), 7.13 ( $m$ , 2 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.20 ( $m$ , 6 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.35 ( $d$ , 1 H,  $J$  = 8.0 Hz,  $C_{Pyr}H$ ), 7.55 ( $s$ , 4 H,  $BAr_F-H$ ), 7.71 ( $d$ , 8 H,  $J_{BH}$  = 2.3 Hz,  $BAr_F-H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 125 MHz):  $\delta$  = 18.1 ( $POCHCH_2CH_2$ ), 24.4 ( $d$ ,  $J_{PC}$  = 4.4 Hz,  $CH_2$  (COD)), 27.2 ( $C_{Pyr}CH_3$ ), 27.7 ( $CH_2$  (COD)), 28.3 ( $CH_2$  (COD)), 30.9 ( $d$ ,  $J_{PC}$  = 8.5 Hz,  $POCHCH_2$ ), 35.7 ( $POCHCH_2CH_2CH_2$ ), 37.8 ( $d$ ,  $J_{PC}$  = 5.8 Hz,  $CH_2$  (COD)), 55.3 ( $OCH_3$ ), 55.5 ( $OCH_3$ ), 63.4 ( $CH$  (COD)), 72.0 ( $d$ ,  $J_{PC}$  = 2.0 Hz,  $POCH$ ), 72.8 ( $CHN$ ), 74.2 ( $CH$  (COD)), 75.4 ( $CHN$ ), 85.2 ( $d$ ,  $J_{PC}$  = 25.4 Hz,  $CH$  (COD)), 100.9 ( $d$ ,  $J_{PC}$  = 8.1 Hz,  $CH$  (COD)), 114.2 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 114.6 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 117.6 ( $m$ , 4 x  $C_{Arom}H$  ( $BAr_F$ )), 123.1 ( $d$ ,  $J_{PC}$  = 5.6 Hz, 2 x  $C_{Anisol}H$ ), 124.7 ( $q$ ,  $J_{FC}$  = 270.8 Hz, 8 x  $CF_3$  ( $BAr_F$ )), 126.9 ( $C_{Pyr}H$ ), 128.1 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.2 ( $C_{Arom}H$ ), 128.4 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.6 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.6 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.7 ( $C_{Arom}H$ ), 128.9 ( $qq$ ,  $J_{FC}$  = 31.4 Hz,  $J_{BC}$  = 3.0 Hz, 8 x  $C_{Arom}CF_3$  ( $BAr_F$ )), 129.9 ( $d$ ,  $J_{PC}$  = 5.5 Hz,  $C_{Arom}$ ), 130.6 ( $d$ ,  $J$  = 4.0 Hz, 2 x  $C_{Arom}H$ ), 133.9 ( $d$ ,  $J_{PC}$  = 9.4 Hz,  $C_{Arom}$ ), 134.4 ( $C_{Arom}$ ), 134.9 (8 x  $C_{Arom}H$  ( $BAr_F$ )), 136.8 ( $d$ ,  $J_{PC}$  = 7.6 Hz,  $C_{Arom}$ ), 137.6 ( $C_{Arom}$ ), 140.1 ( $C_{Pyr}H$ ), 153.3 ( $C_{Arom}$ ), 156.3 ( $C_{Arom}$ ), 157.2 ( $C_{Arom}$ ), 158.4 ( $C_{Arom}$ ), 161.8 ( $q$ ,  $J_{BC}$  = 49.5 Hz, 4 x  $BC_{Arom}$  ( $BAr_F$ )).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 87.8 ( $s$ ).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2955w, 1610w, 1510m, 1356s, 1279s, 1127s, br, 964w, 889w, 834w, 710w, 676w.

MS (FAB, NBA),  $m/z$  (%): 918 (14.1), 917 (52.2), 916 (100,  $M^+$ ), 915 (36.0), 914 (61.3), 808 (10.3), 806 (10.1), 659 (10.4), 210 (24.7), 152 (15.6), 146 (29.2), 144 (24.3), 89 (11.3), 77 (17.8), 57 (12.3), 55 (14.1), 43 (11.3), 41 (11.8).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 52.80 (52.65), H: 3.60 (3.51), N: 2.43 (2.36).

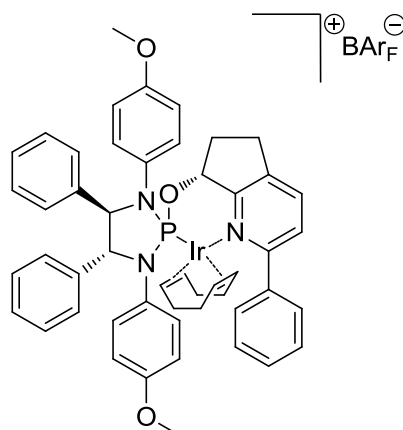
$[a]_D^{20}$ : +60.2 ( $c$  = 1.03,  $CH_2Cl_2$ ).

Smp: 87 °C.

DC:  $R_f$  = 0.67 ( $CH_2Cl_2$ ).

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(R)-7-(((4R,5R)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyridin}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (67c)**

Nach AAV 2 wurde zu dem Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66c** (50.0 mg, 75.3  $\mu$ mol),  $[Ir(COD)Cl]_2$  (25.3 mg, 37.7  $\mu$ mol) in *abs.* Dichlormethan (3.0 ml),  $NaBAr_F$  (100 mg, 113  $\mu$ mol) sowie *dest.* Wasser (3.0 ml) gegeben. Nach Säulenchromatographie (L = 19 cm,  $\varnothing$  = 2 cm, Dichlormethan) wurde der Komplex **67c** (112 mg, 61.3  $\mu$ mol, 81%) als oranger Feststoff erhalten.



$C_{82}H_{62}BF_{24}IrN_3O_3P$  (1827.37 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.91 (*m*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 1.32 (*m*, 2 H, 1 x  $POCHCH_2$ , 1 x  $CH_2$  (COD)), 1.71 (*m*, 2 H,  $POCHCH_2CH_2$ ), 1.99 (*m*, 3 H, 1 x  $POCHCH_2$ , 2 x  $CH_2$  (COD)), 2.46 (*m*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.54 (*m*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.88 (*m*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 3.01 (*m*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 3.26 (*m*, 1 H,  $CH$  (COD)), 3.38 (*s*, 3 H,  $OCH_3$ ), 3.73 (*s*, 3 H,  $OCH_3$ ), 4.67 (*m*, 1 H,  $CH$  (COD)), 4.73 (*m*, 1 H,  $POCH$ ), 4.88 (*d*, 1 H,  $^3J$  = 8.6 Hz,  $CHN$ ), 5.00 (*dd*,  $^3J$  = 8.6 Hz,  $^3J_{HP}$  = 3.3 Hz,  $CHN$ ), 5.19 (*m*, 1 H,  $CH$  (COD)), 5.62 (*m*, 1 H,  $CH$  (COD)), 6.44 (*d*, 2 H,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $C_{Arom}H$ ), 6.74 (*d*, 2 H,  $J$  = 8.1 Hz,  $C_{Arom}H$ ), 6.85 (2 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.12 (*m*, 4 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.15 (*m*, 3 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.23 (*m*, 1 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.28 (*m*, 6 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.47 (*m*, 2 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.54 (*s*, 4 H,  $BArF-H$ ), 7.57 (*m*, 1 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.61 (*d*, 1 H,  $J$  = 7.8 Hz,  $C_{Arom}H$ ), 7.71 (*s*, 8 H,  $BArF-H$ ), 7.90 (*d*, 1 H,  $J$  = 8.1 Hz,  $C_{Arom}H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 100 MHz):  $\delta$  = 23.4 (*d*,  $J_{PC}$  = 5.3 Hz,  $CH_2$  (COD)), 27.6 ( $CH_2$  (COD)), 28.9 ( $POCHCH_2CH_2$ ), 30.9 (*d*,  $J_{PC}$  = 8.0 Hz,  $CH_2$  (COD)), 35.8 (*d*,  $J_{PC}$  = 8.0 Hz,  $CH_2$  (COD)), 36.1 ( $POCHCH_2$ ), 55.2 ( $OCH_3$ ), 55.5 ( $OCH_3$ ), 69.3 ( $POCH$ ), 72.1 ( $CH$  (COD)), 73.9 ( $CHN$ ), 73.9 (*d*,  $J_{PC}$  = 2.3 Hz,  $CH$  (COD)), 75.9 ( $CHN$ ), 77.1 (*d*,  $J_{PC}$  = 29.7 Hz,  $CH$  (COD)), 90.3 (*d*,  $J_{PC}$  = 5.3 Hz,  $CH$  (COD)), 114.0 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 114.7 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 117.6 (*t*,  $J_{FC}$  = 3.8 Hz, 4 x  $C_{Arom}H$  ( $BArF$ )), 124.7 (*q*,  $J_{FC}$  = 270.9 Hz, 8 x  $CF_3$  ( $BArF$ )), 125.7 (*d*,  $J_{PC}$  = 5.3 Hz, 2 x  $C_{Anisol}H$ ), 126.8 ( $C_{Arom}H$ ), 128.1 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.2 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.2 ( $C_{Arom}H$ ), 128.5 (3 x  $C_{Arom}H$ ), 128.8 ( $C_{Arom}H$ ), 128.9 (3 x  $C_{Arom}H$ ), 128.9 (*qq*,  $J_{FC}$  = 31.5 Hz,  $J_{BC}$  = 2.9 Hz, 8 x  $C_{Arom}CF_3$  ( $BArF$ )), 129.8 (*d*,  $J_{PC}$  = 5.3 Hz, 2 x  $C_{Arom}H$ ), 130.6 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 131.3 (*d*,  $J_{PC}$  = 7.6 Hz,  $C_{Arom}$ ), 132.0 ( $C_{Arom}H$ ), 133.9 (*d*,  $J_{PC}$  = 9.5 Hz,  $C_{Arom}(ipso)$ ), 134.9 (8 x  $C_{Arom}H$  ( $BArF$ )), 135.7 ( $C_{Arom}$ ), 138.5 ( $C_{Arom}$ ), 139.0 (*d*,  $J_{PC}$  = 6.1 Hz,  $C_{Arom}(ipso)$ ), 139.2 ( $C_{Arom}$ ), 140.4 ( $C_{Arom}H$ ), 153.9 ( $C_{Arom}$ ), 157.1 ( $C_{Anisol}O$ ), 158.3 ( $C_{Anisol}O$ ), 160.0 ( $C_{Pyr}$ ), 161.8 (*q*,  $J_{BC}$  = 49.5 Hz, 4 x  $BC_{Arom}$  ( $BArF$ )).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 101.7 (*s*).

$^{19}F\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 376.5 MHz):  $\delta$  = -64.0 (*s*).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2957w, 1609w, 1510m, 1459w, 1356s, 1279s, 1127s, br, 1031w, 963w, 889w, 838w, 709w, 676w.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 966 (16.0), 965 (51.7), 964 (100,  $M^+$ ), 963 (34.8), 962 (57.3), 853 (14.4), 852 (21.4), 850 (14.5), 642 (12.7), 641 (26.0), 639 (14.8), 210 (18.5), 194 (19.4), 152 (11.8), 77 (14.3).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 53.92 (53.90), H: 3.40 (3.42), N: 2.39 (2.30).

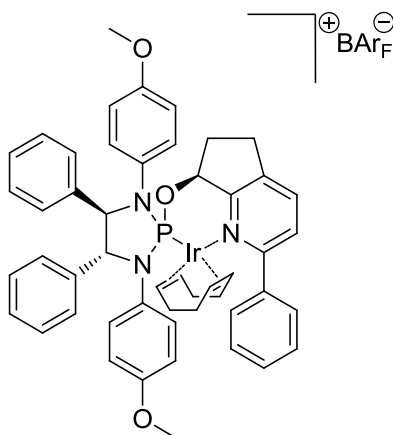
$[a]_D^{20}$ : -23.7 (*c* = 0.47,  $CH_2Cl_2$ ).

Smp: 94 °C.

DC:  $R_f$  = 0.69 ( $CH_2Cl_2$ ).

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-7-(((4R,5R)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyridin}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**67d**)**

Nach **AAV 2** wurde zu dem Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66d** (76.0 mg, 115  $\mu$ mol),  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (38.5 mg, 57.3  $\mu$ mol) in *abs.* Dichlormethan (4.5 ml),  $\text{NaBAR}_\text{F}$  (152 mg, 172  $\mu$ mol) sowie *dest.* Wasser (4.5 ml) zugegeben. Nach Säulenchromatographie (L = 15 cm,  $\varnothing$  = 2 cm, Dichlormethan) wurde der Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **67d** (152 mg, 83.2  $\mu$ mol, 73%) als oranger Feststoff erhalten.



$\text{C}_{82}\text{H}_{62}\text{BF}_{24}\text{IrN}_3\text{O}_3\text{P}$  (1827.37 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.97 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.06 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{POCHCH}_2$ ), 1.19 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.53 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.78 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.87 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.01 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.37 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 2.68 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 3.15 ( $m$ , 2 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 3.33 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 3.37 ( $s$ , 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.71 ( $s$ , 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.74 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.70 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.77 ( $d$ , 1 H,  $J$  = 7.9 Hz,  $\text{CHN}$ ), 5.11 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 5.26 (app  $t$ ,  $J$  = 7.0 Hz,  $\text{CHN}$ ), 6.17 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCH}$ ), 6.23 ( $d$ , 2 H,  $J$  = 9.0 Hz,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 6.79 ( $d$ , 2 H,  $J$  = 9.0 Hz,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 6.83 ( $d$ , 2 H,  $J$  = 9.0 Hz,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 7.22 ( $m$ , 9 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.31 ( $m$ , 3 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.46 ( $m$ , 3 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.49 ( $m$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.56 ( $s$ , 4 H,  $\text{BAR}_\text{F}\text{-H}$ ), 7.64 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.70 (app  $d$ , 8 H,  $J_{\text{BC}}$  = 2.3 Hz,  $\text{BAR}_\text{F}\text{-H}$ ), 7.85 ( $d$ , 1 H,  $J$  = 8.1 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz):  $\delta$  = 24.5 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}}$  = 5.3 Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 27.9 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 28.1 ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.0 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}}$  = 8.1 Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 36.4 ( $\text{POCHCH}_2$ ), 36.9 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}}$  = 7.2 Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 55.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 68.4 ( $\text{CH}$  (COD)), 74.0 ( $\text{POCH}$ ), 74.6 ( $\text{CH}$  (COD)), 76.5 ( $\text{CHN}$ ), 80.1 ( $\text{CHN}$ ), 81.5 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}}$  = 27.2 Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 95.1 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}}$  = 7.2 Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 114.6 (2 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 115.0 (2 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 118.0 ( $t$ ,  $J_{\text{FC}}$  = 3.8 Hz, 4 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  ( $\text{BAR}_\text{F}$ )), 125.1 ( $q$ ,  $J_{\text{FC}}$  = 270.9 Hz, 8 x  $\text{CF}_3$  ( $\text{BAR}_\text{F}$ )), 125.3 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}}$  = 5.7 Hz, 2 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 125.9 (br  $s$ , 2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 127.3 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 127.9 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.6 (3 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 129.0 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}}$  = 2.4 Hz, 4 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 129.2 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 129.3 ( $qq$ ,  $J_{\text{FC}}$  = 31.5 Hz,  $J_{\text{BC}}$  = 2.9 Hz, 8 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{CF}_3$  ( $\text{BAR}_\text{F}$ )), 129.4 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 130.4 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 131.0 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}}$  = 5.3 Hz, 2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 131.2 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}}$  = 7.2 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 132.1 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 134.2 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}}$  = 9.1 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}(\text{ipso})$ ), 135.3 (8 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  ( $\text{BAR}_\text{F}$ )), 137.0 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 138.1 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}}$  = 6.7 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}(\text{ipso})$ ), 138.5 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 138.8 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 139.2 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 157.1 ( $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{O}$ ), 159.0 ( $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{O}$ ), 160.8 ( $\text{C}_{\text{Pyr}}$ ), 162.3 ( $q$ ,  $J_{\text{BC}}$  = 49.5 Hz, 4 x  $\text{BC}_{\text{Arom}}$  ( $\text{BAR}_\text{F}$ )).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 96.4 ( $s$ ).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2957w, 1609w, 1510m, 1460w, 1356s, 1279s, 1127s, br, 1032w, 962w, 889w, 837w, 708w, 676w.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 966 (16.1), 965 (52.5), 964 (100,  $\text{M}^+$ ), 963 (36.4), 962 (57.0), 855 (14.7), 854 (15.4), 853 (14.8), 852 (18.2), 210 (11.4), 194 (15.1), 77 (10.8).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 54.16 (53.90), H: 3.49 (3.42), N: 2.41 (2.30).

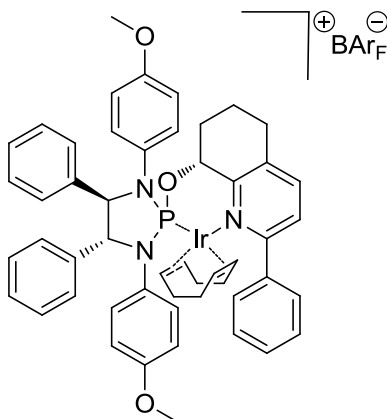
$[a]_D^{20}$ : +90.7 ( $c = 0.51$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Smp**: 93 °C.

**DC**:  $R_f = 0.72$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(R)-8-(((4R,5R)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**67e**)**

Nach **AAV 2** wurde zu dem Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66e** (80.0 mg, 118  $\mu\text{mol}$ ),  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (40.0 mg, 59.0  $\mu\text{mol}$ ) in *abs.* Dichlormethan (4.5 ml),  $\text{NaBAr}_\text{F}$  (157 mg, 177  $\mu\text{mol}$ ) sowie *dest.* Wasser (4.5 ml) zugegeben. Nach Säulenchromatographie ( $L = 15$  cm,  $\varnothing = 2$  cm, Dichlormethan) wurde der Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **67e** (186 mg, 101  $\mu\text{mol}$ , 85%) als roter Feststoff erhalten.



$\text{C}_{83}\text{H}_{64}\text{BF}_{24}\text{IrN}_3\text{O}_3\text{P}$  (1841.39 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta = 0.86$  (*m*, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.20 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.63 (*m*, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (*m*, 3 H,  $\text{CH}_2$  (COD), 1 x  $\text{CH}_2$ ), 2.02 (*m*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.08 (*m*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.30 (*m*, 2 H, 1 x  $\text{CH}_2$  (COD), 1 x  $\text{CH}_2$ ), 2.53 (*m*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.86 (*m*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 3.06 (*m*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 3.34 (*s*, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.74 (*s*, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.48 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.70 (*m*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.86 (*d*, 1 H,  $^3J = 7.8$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 4.98 (*dd*,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 4.7$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 5.07 (*m*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 5.65 (*m*, 1 H,  $\text{POCH}$ ), 6.33 (*br s*, 2 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 6.60 (*br s*, 2 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 6.85 (*m*, 2 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.02 (*br s*, 1 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.15 (*m*, 7 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.31 (*m*, 5 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.42 (*m*, 2 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.46 (*d*, 1 H,  $J_{\text{CP}} = 8.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.55 (*s*, 4 H,  $\text{BAr}_\text{F}\text{-H}$ ), 7.62 (*m*, 1 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.71 (*m*, 9 H, 8 x  $\text{BAr}_\text{F}\text{-H}$ , 1 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.81 (*d*, 1 H,  $J_{\text{CP}} = 8.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz):  $\delta = 18.7$  ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 23.3 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 5.3$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 27.5 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 29.1 ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 30.5 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 8.4$  Hz,  $\text{POCHCH}_2$ ), 36.2 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 7.6$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 36.7 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 71.3 ( $\text{CH}$  (COD)), 72.4 ( $\text{CHN}$ ), 72.9 ( $\text{CH}$  (COD)), 73.2 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz,  $\text{POCH}$ ), 75.3 ( $\text{CHN}$ ), 78.0 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 29.7$  Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 91.1 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 5.7$  Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 114.3 (2 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 115.2 ( $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 117.5 (*t*,  $J_{\text{FC}} = 4.0$  Hz, 4 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  ( $\text{BAr}_\text{F}$ )), 124.7 (*q*,  $J_{\text{FC}} = 270.9$  Hz, 8 x  $\text{CF}_3$  ( $\text{BAr}_\text{F}$ )), 126.5 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 3.4$  Hz, 2 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 127.3 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 127.8 (3 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 127.9 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.3 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.5 (*m*, 5 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.9 (3 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.9 (*qq*,  $J_{\text{FC}} = 35.1$  Hz,  $J_{\text{BC}} = 3.1$  Hz, 8 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{CF}_3$  ( $\text{BAr}_\text{F}$ )), 130.7 (*br s*, 2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 131.7 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 132.7 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 12.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 133.2 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 134.9 (8 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  ( $\text{BAr}_\text{F}$ )), 135.8 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 137.7 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 138.4 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 7.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}(\text{ipso})$ ), 139.5 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 140.8 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 154.1 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 158.1 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 160.3 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 161.8 (*q*,  $J_{\text{BC}} = 49.5$  Hz, 4 x  $\text{BC}_{\text{Arom}}$  ( $\text{BAr}_\text{F}$ )).



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta = 94.7$  (s).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2956w, 1609w, 1510m, 1465w, 1356s, 1279s, 1127s, br, 1035w, 963w, 889w, 837w, 709w, 677w.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 980 (15.6), 979 (53.5), 978 (100,  $\text{M}^+$ ), 977 (34.7), 976 (57.6), 867 (10.1), 866 (11.4), 656 (13.5), 655 (22.6), 653 (14.2), 210 (17.1), 208 (16.1), 152 (11.3), 77 (14.3), 57 (12.1), 55 (13.4), 43 (11.2), 41 (11.9).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 54.42 (54.14), H: 3.61 (3.50), N: 2.32 (2.28).

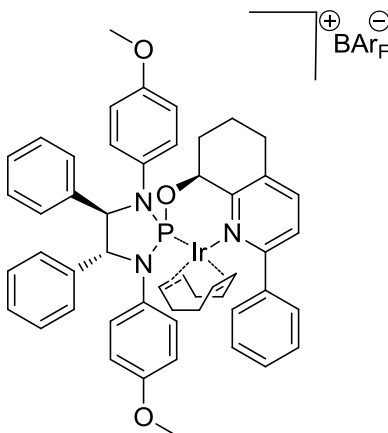
$[\alpha]_D^{20}$ :  $-48.1$  ( $c = 0.52$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Smp:  $85^\circ\text{C}$ .

DC:  $R_f = 0.75$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-8-(((4R,5R)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**67f**)**

Nach AAV 2 wurde zu dem Diazaphospholidin-P,N-Liganden **66f** (84 mg, 124  $\mu\text{mol}$ ),  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (41.6 mg, 62.0  $\mu\text{mol}$ ) in *abs.* Dichlormethan (4.5 ml),  $\text{NaBAr}_\text{F}$  (165 mg, 186  $\mu\text{mol}$ ) sowie *dest.* Wasser (4.5 ml) gegeben. Nach Säulenchromatographie ( $L = 15$  cm,  $\varnothing = 2$  cm, Dichlormethan) wurde der Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **67f** (205 mg, 111  $\mu\text{mol}$ , 89%) als roter Feststoff erhalten.



$\text{C}_{83}\text{H}_{64}\text{BF}_{24}\text{IrN}_3\text{O}_3\text{P}$  (1841.39 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta = 0.93$  ( $m$ , 3 H, 1 x  $\text{CH}_2$  (COD), 2 x  $\text{CH}_2$ ), 1.10 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.44 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.63 ( $m$ , 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.77 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.20 ( $m$ , 3 H, 2 x  $\text{CH}_2$  (COD), 1 x  $\text{CH}_2$ ), 2.52 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.69 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 2.89 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 3.06 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 3.38 ( $s$ , 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.70 ( $s$ , 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.88 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.45 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.81 ( $dd$ , 1 H,  $^3J = 6.6$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 2.3$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 4.92 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 5.16 ( $dd$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 8.4$  Hz,  $^3J = 6.6$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 6.04 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCH}$ ), 6.18 ( $m$ , 2 H,  $^3J = 9.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 6.74 ( $d$ , 2 H,  $^3J = 9.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 6.84 ( $d$ , 2 H,  $^3J = 9.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 7.15 ( $d$ , 2 H,  $^3J = 8.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.23 ( $m$ , 7 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.33 ( $m$ , 4 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.46 ( $m$ , 4 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.55 ( $s$ , 4 H,  $\text{BAr}_\text{F}\text{-H}$ ), 7.71 ( $m$ , 10 H, 8 x  $\text{BAr}_\text{F}\text{-H}$ , 2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz):  $\delta = 24.0$  ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 4.2$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 27.3 (1 x  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ , 1 x  $\text{CH}_2$  (COD)), 27.5 ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 8.8$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 36.3 ( $\text{POCHCH}_2$ ), 36.7 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 70.1 ( $\text{CH}$  (COD)), 72.5 (1 x  $\text{POCH}$ , 1 x  $\text{CH}$  (COD)), 75.3 ( $\text{CHN}$ ), 80.6 ( $\text{CHN}$ ), 82.7 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 25.9$  Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 96.0 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 7.6$  Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 114.4 (2 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 115.2 (2 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 117.5 ( $t$ ,  $J_{\text{FC}} = 4.2$  Hz, 4 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  ( $\text{BAr}_\text{F}$ )), 124.7 ( $q$ ,  $J_{\text{FC}} = 270.6$  Hz, 8 x  $\text{CF}_3$ ).

(BAr<sub>F</sub>)), 126.5 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 3.4$  Hz, 2 x  $C_{\text{AnisolH}}$ ), 127.5 ( $C_{\text{AromH}}$ ), 128.0 (5 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 128.4 ( $C_{\text{AromH}}$ ), 128.5 (2 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 128.8 (*m*, 5 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 128.9 ( $C_{\text{AromH}}$ ), 129.0 (*qq*,  $J_{\text{FC}} = 34.7$  Hz,  $J_{\text{BC}} = 2.7$  Hz, 8 x  $C_{\text{AromCF}_3}$  (BAr<sub>F</sub>)), 130.2 (*br s*, 2 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 131.4 ( $C_{\text{AromH}}$ ), 132.9 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 1.9$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 134.9 (8 x  $C_{\text{AromH}}$  (BAr<sub>F</sub>)), 136.9 ( $C_{\text{AromH}}$ ), 137.2 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 137.6 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 8.4$  Hz,  $C_{\text{Arom}}(\textit{ipso})$ ), 138.3 (2 x  $C_{\text{Arom}}$ ), 139.0 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 158.2 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 5.8$  Hz, 2 x  $C_{\text{Arom}}$ ), 160.6 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 160.7 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 2.3$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 161.8 (*q*,  $J_{\text{BC}} = 49.5$  Hz, 4 x  $\text{BC}_{\text{Arom}}(\text{BAr}_\text{F})$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta = 88.2$  (s).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2956w, 1609w, 1510m, 1465w, 1356s, 1279s, 1127s, br, 889w, 836w, 708w, 676w.

**MS** (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 980 (16.0), 979 (53.9), 978 (100,  $\text{M}^+$ ), 977 (35.6), 976 (59.2), 869 (15.5), 868 (19.6), 867 (13.4), 866 (14.9), 210 (11.2), 208 (13.2).

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 54.34 (54.14), H: 3.52 (3.50), N: 2.35 (2.28).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : +88.2 ( $c = 0.55$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Smp**: 86 °C.

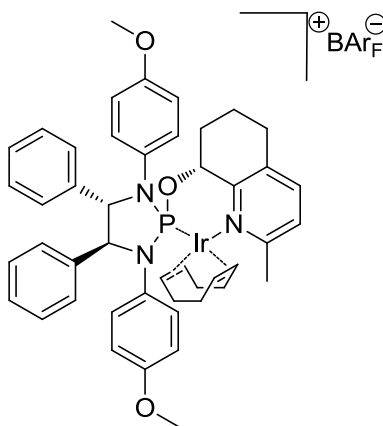
**DC**:  $R_f = 0.69$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).



9.4.2 (*S,S*)-Iridium-Komplexe

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(*R*)-8-(((4*S*,5*S*)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**67g**)**

Nach **AAV 2** wurde zu dem Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66g** (109.0 mg, 0.177 mmol),  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (59.5 mg, 89.0  $\mu\text{mol}$ ) in *abs.* Dichlormethan (6.5 ml) zugegeben und zum Rückfluss erhitzt. Nach ca. 1 h unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt und  $\text{NaBAr}_\text{F}$  (236 mg, 0.266 mmol), sowie *dest.* Wasser (6.5 ml) zugegeben. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie ( $L = 25$  cm,  $\varnothing = 1.5$  cm, Dichlormethan) wurde der Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **67g** (241 mg, 0.135 mmol, 77%) als roter Feststoff erhalten.



$\text{C}_{78}\text{H}_{62}\text{BF}_{24}\text{IrN}_3\text{O}_3\text{P}$  (1779.31 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta = 1.18$  ( $m_c$ , 2 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.64 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.77 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.97 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.04 ( $m$ , 3 H, 2 x  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ , 1 x  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.24 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.36 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2$ ), 2.44 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.56 ( $s$ , 3 H,  $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{CH}_3$ ), 2.65 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2$ ), 2.72 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.86 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.34 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 3.48 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 3.60 ( $s$ , 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.71 ( $s$ , 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.67 ( $dd$ , 1 H,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 1.5$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 5.10 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 5.14 ( $dd$ , 1 H,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 5.0$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 5.34 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 6.18 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{POCH}$ ), 6.36 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 6.70 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 6.79 ( $d$ , 1 H,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{H}$ ), 6.83 ( $m$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 7.02 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.09 ( $m$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 7.13 ( $m$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.20 ( $m$ , 6 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.36 ( $d$ , 1 H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{H}$ ), 7.54 ( $s$ , 4 H,  $\text{BArF}_4\text{-H}$ ), 7.71 (app  $t$ , 8 H,  $J_{\text{BH}} = 2.3$  Hz,  $\text{BArF}_4\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta = 17.6$  ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 24.0 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 4.1$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 26.7 ( $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{CH}_3$ ), 27.2 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 1.6$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 27.8 ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 8.3$  Hz,  $\text{POCHCH}_2$ ), 35.2 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 37.3 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 5.9$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 54.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 62.9 ( $\text{CH}$  (COD)), 71.5 ( $\text{POCH}$ ), 72.4 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 1.9$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 73.7 ( $\text{CH}$  (COD)), 74.9 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 0.8$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 84.8 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 25.1$  Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 100.4 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 8.4$  Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 113.7 (2 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 114.1 (2 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 117.0 ( $m_c$ , 4 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  ( $\text{BArF}_4$ )), 122.7 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 5.6$  Hz, 2 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 124.2 ( $q$ ,  $J_{\text{FC}} = 271.0$  Hz, 8 x  $\text{CF}_3$  ( $\text{BArF}_4$ )), 126.5 ( $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{H}$ ), 127.6 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 127.7 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 127.9 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.1 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.1 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.4 ( $qq$ ,  $J_{\text{FC}} = 28.5$  Hz,  $J_{\text{BC}} = 3.0$  Hz, 8 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{CF}_3$  ( $\text{BArF}_4$ )), 129.4 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 5.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{N}$ ), 130.2 ( $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 130.2 ( $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 133.4 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 8.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{N}$ ), 133.9 ( $\text{C}_{\text{Pyr}}$ ), 134.4 (8 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  ( $\text{BArF}_4$ )), 136.3 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 7.6$  Hz,

$C_{\text{Arom}}(\text{ipso})$ , 137.1 ( $C_{\text{Pyr}}$ ), 139.6 ( $C_{\text{PyrH}}$ ), 152.8 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 1.6$  Hz,  $C_{\text{Pyr}}$ ), 155.9 ( $C_{\text{AnisolO}}$ ), 156.8 ( $C_{\text{Pyr-CH}_3}$ ), 157.9 ( $C_{\text{AnisolO}}$ ), 161.3 ( $q$ ,  $J_{\text{BC}} = 49.6$  Hz, 4 x  $\text{BC}_{\text{Arom}}(\text{BArF})$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta = 87.8$  (s).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376.5 MHz):  $\delta = -64.0$  (s).

IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3034w, 2957w, 2841w, 1715w, 1610w, 1509s, 1480w, 1457w, 1443w, 1355s, 1278s, 1246m, 1227m, 1125s, br, 1062w, 1036w, 967w, 887w, 840w, 773w, 744w, 713m, 682m, 670w.

MS (FAB, NBA),  $m/z$  (%): 918 (13.5), 917 (49.1), 916 (100,  $\text{M}^+$ ), 915 (33.6), 914 (59.8), 453 (10.2), 212 (15.1), 211 (10.2), 210 (34.3), 152 (24.3), 148 (13.4), 147 (12.8), 146 (65.1), 144 (49.9), 107 (15.2), 91 (20.7), 90 (11.6), 89 (20.0), 79 (11.5), 78 (14.4), 77 (43.7), 65 (18.3), 63 (17.1), 57 (12.8), 55 (11.1), 51 (23.3), 50 (12.6), 43 (11.2), 41 (19.6), 39 (34.6).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 52.86 (52.65), H: 3.55 (3.51), N: 2.11 (2.36).

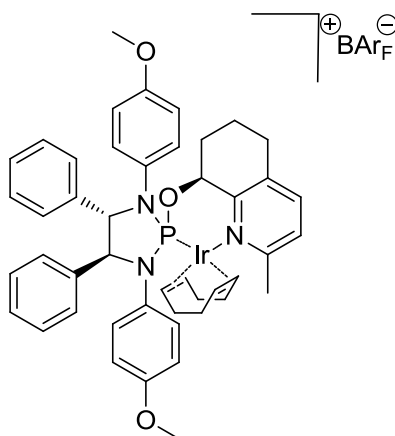
$[\alpha]_D^{20}$ :  $-60.5$  ( $c = 1.02$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Smp:  $81.2^\circ\text{C}$ .

DC:  $R_f = 0.73$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-8-(((4S,5S)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**67h**)**

Nach **AAV 2** wurde zu dem Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66h** (154 mg, 0.25 mmol),  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (84.0 mg, 0.125 mmol) in *abs.* Dichlormethan (9.3 ml) zugegeben und zum Rückfluss erhitzt. Nach ca. 1 h unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt und  $\text{NaBArF}$  (333 mg, 0.375 mmol), sowie *dest.* Wasser (9.3 ml) zugegeben. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie ( $L = 25$  cm,  $\varnothing = 1.5$  cm, Dichlormethan) wurde der Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **67h** (332 mg, 0.187 mmol, 75%) als roter Feststoff erhalten.



$\text{C}_{78}\text{H}_{62}\text{BF}_{24}\text{IrN}_3\text{O}_3\text{P}$  (1779.31 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta = 1.59$  ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.77 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.91 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.00 ( $m_c$ , 3 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.08-2.24 ( $m$ , 2 H, 1 x  $\text{CH}_2$  (COD), 1 x  $\text{POCHCH}_2$ ), 2.15 ( $s$ , 3 H,  $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{CH}_3$ ), 2.30 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2$ ), 2.39 ( $m$ , 2 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.71 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.88 ( $dt$ , 1 H,  $J = 17.0$  Hz,  $J = 4.5$  Hz,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.56 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 3.66 ( $s$ , 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.74 ( $s$ , 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.29 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.68 ( $dd$ ,  $^3J = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 6.0$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 4.90 ( $d$ , 1 H,  $^3J = 7.0$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 5.15 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 5.36 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 5.98 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{POCH}$ ), 6.45 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 6.85 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 7.00 ( $d$ , 1 H,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{PyrH}}$ ), 7.07 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.10 ( $m$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.16 ( $m$ , 3 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.31 ( $m$ , 3 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ).

7.42 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 7.52 ( $d$ , 1 H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $C_{\text{Pyr}}H$ ), 7.55 ( $s$ , 4 H,  $\text{BAr}_F\text{-}H$ ), 7.72 (app  $t$ , 8 H,  $J_{\text{BH}} = 2.3$  Hz,  $\text{BAr}_F\text{-}H$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta = 18.1$  ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 24.5 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 4.3$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 25.6 ( $C_{\text{Pyr}}\text{CH}_3$ ), 27.7 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 28.4 ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 30.2 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 9.0$  Hz,  $\text{POCHCH}_2$ ), 35.9 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 37.8 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 5.4$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 55.5 (2 x  $\text{OCH}_3$ ), 65.1 ( $\text{CH}$  (COD)), 72.2 ( $\text{CH}$  (COD)), 73.4 ( $\text{CHN}$ ), 73.9 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 2.3$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 74.0 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 2.0$  Hz,  $\text{POCH}$ ), 87.3 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 24.0$  Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 101.8 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 8.9$  Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 114.4 (2 x  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 114.8 (2 x  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 117.5 ( $m_c$ , 4 x  $C_{\text{Arom}}H$  ( $\text{BAr}_F$ )), 124.7 ( $q$ ,  $J_{\text{FC}} = 270.8$  Hz, 8 x  $\text{CF}_3$  ( $\text{BAr}_F$ )), 125.1 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 6.0$  Hz, 2 x  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 127.0 (2 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 127.4 ( $C_{\text{Pyr}}H$ ), 127.9 (2 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 128.2 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 3.4$  Hz, 2 x  $C_{\text{Anisol}}H$ ), 128.5 ( $C_{\text{Arom}}H$ ), 128.6 (2 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 128.7 ( $C_{\text{Arom}}H$ ), 128.9 ( $qq$ ,  $J_{\text{FC}} = 31.3$  Hz,  $J_{\text{BC}} = 2.9$  Hz, 8 x  $C_{\text{Arom}}\text{CF}_3$  ( $\text{BAr}_F$ )), 129.0 (2 x  $C_{\text{Arom}}H$ ), 131.7 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 12.5$  Hz,  $C_{\text{Anisol}}N$ ), 133.6 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 3.25$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 134.6 ( $C_{\text{Pyr}}$ ), 134.9 (8 x  $C_{\text{Arom}}H$  ( $\text{BAr}_F$ )), 137.7 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 1.9$  Hz,  $C_{\text{Arom}}(\textit{ipso})$ ), 138.9 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 7.0$  Hz,  $C_{\text{Arom}}(\textit{ipso})$ ), 140.6 ( $C_{\text{Pyr}}H$ ), 153.8 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 1.1$  Hz,  $C_{\text{Pyr}}$ ), 157.1 ( $C_{\text{Anisol}}O$ ), 158.3 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 1.4$  Hz,  $C_{\text{Anisol}}O$ ), 158.4 ( $C_{\text{Pyr}}\text{-CH}_3$ ), 161.8 ( $q$ ,  $J_{\text{BC}} = 49.5$  Hz, 4 x  $\text{BC}_{\text{Arom}}$  ( $\text{BAr}_F$ )).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta = 92.6$  ( $s$ ).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376.5 MHz):  $\delta = -64.0$  ( $s$ ).

IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3035w, 2958m, 2842w, 1880w, 1715s, 1610m, 1510s, 1480w, 1456w, 1444w, 1355s, 1278s, 1247s, 1221m, 1125s, br, 1064w, 1037m, 964m, 915w, 887m, 839m, 774w, 745w, 713m, 682m, 670m.

MS (FAB, NBA),  $m/z$  (%): 918 (14.1), 917 (50.9), 916 (100,  $\text{M}^+$ ), 915 (33.3), 914 (58.9), 453 (9.8), 212 (13.4), 210 (28.7), 192 (9.3), 152 (20.8), 148 (14.5), 147 (12.8), 146 (59.8), 144 (44.5), 107 (11.5), 91 (19.1), 90 (11.8), 89 (19.5), 79 (15.6), 78 (18.1), 77 (50.2), 65 (21.3), 63 (20.8), 57 (15.4), 55 (10.5), 53 (10.6), 51 (29.6), 50 (14.9), 43 (10.3), 41 (21.6), 39 (43.5), 38 (11.0).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 52.84 (52.65), H: 3.58 (3.51), N: 2.09 (2.36).

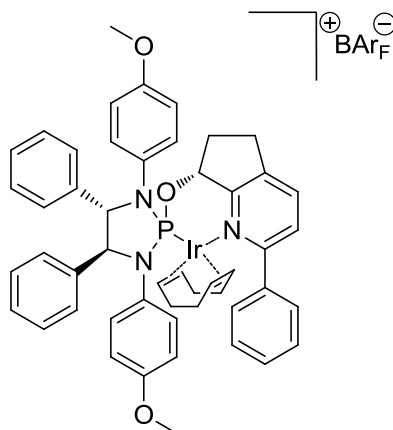
$[a]_D^{20}$ : +11.2 ( $c = 1.01$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Smp: 78.7 °C.

DC:  $R_f = 0.78$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(R)-7-(((4S,5S)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyridin}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**67i**)**

Nach AAV 2 wurde zu dem Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66i** (110.0 mg, 0.166 mmol),  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (55.7 mg, 0.083 mmol) in *abs.* Dichlormethan (6.6 ml),  $\text{NaBAr}_F$  (220 mg, 0.249 mmol) sowie *dest.* Wasser (6.6 ml) gegeben. Nach Säulenchromatographie ( $L = 25$  cm,  $\varnothing = 1.5$  cm, Dichlormethan) wurde der Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **67i** (264 mg, 0.144 mmol, 87%) als roter Feststoff erhalten.



$C_{82}H_{62}BF_{24}IrN_3O_3P$  (1827.35 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.00 (*m*, 3 H,  $CH_2$  (COD)), 1.18 (*m*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 1.51 (*m*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 1.78 (*m*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 1.85 (*m*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.00 (*m*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.37 (*m*, 1 H, CH (COD)), 2.66 (*m*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>), 3.13 (*m*, 2 H, 1 x POCHCH<sub>2</sub>, 1 x POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.31 (*m*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.35 (*s*, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.69 (*s*, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.74 (*m*, 1 H, CH (COD)), 4.68 (*m*, 1 H, CH (COD)), 4.77 (*dd*, 1 H,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^3J_{HP} = 2.0$  Hz, CHN), 5.10 (*m*, 1 H, CH (COD)), 5.24 (*dd*,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^3J_{HP} = 6.0$  Hz, CHN), 6.17 (*m*, 1 H, POCH), 6.21 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 6.78 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $C_{Anisol}H$ ), 6.82 (*d*, 2 H,  $^3J = 9.0$  Hz,  $C_{Anisol}H$ ), 7.20 (*m*, 9 H, 7 x  $C_{Arom}H$ , 2 x  $C_{Anisol}H$ ), 7.30 (*m*, 3 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.43-7.49 (*m*, 5 H, 4 x  $C_{Arom}H$ , 1 x  $C_{Pyr}H$ ), 7.55 (*s*, 4 H, BArF-*H*), 7.63 (*m*, 1 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.72 (*s*, 8 H, BArF-*H*), 7.81 (*d*, 1 H,  $J = 8.0$  Hz,  $C_{Pyr}H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 125 MHz):  $\delta$  = 24.1 (*d*,  $J_{PC} = 4.9$  Hz,  $CH_2$  (COD)), 27.5 (POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.7 ( $CH_2$  (COD)), 30.6 (*d*,  $J_{PC} = 8.4$  Hz, POCHCH<sub>2</sub>), 35.9 ( $CH_2$  (COD)), 36.4 (*d*,  $J_{PC} = 7.3$  Hz,  $CH_2$  (COD)), 55.2 (OCH<sub>3</sub>), 55.5 (OCH<sub>3</sub>), 67.9 (CH (COD)), 73.6 (CHN), 74.1 (CH (COD)), 76.1 (CHN), 79.7 (POCH), 81.1 (*d*,  $J_{PC} = 27.1$  Hz, CH (COD)), 94.7 (*d*,  $J_{PC} = 7.5$  Hz, CH (COD)), 114.2 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 114.6 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 117.5 (*t*,  $J_{FC} = 3.8$  Hz, 4 x  $C_{Arom}H$  (BArF)), 124.9 (*q*,  $J_{FC} = 270.8$  Hz, 8 x CF<sub>3</sub> (BArF)), 124.9 (*d*,  $J_{PC} = 5.4$  Hz, 2 x  $C_{Anisol}H$ ), 125.5 (*br s*, 2 x  $C_{Arom}H$ ), 127.4 ( $C_{Arom}H$ ), 128.2 (3 x  $C_{Arom}H$ ), 128.6 (4 x  $C_{Arom}H$ ), 128.8 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.9 ( $C_{Arom}H$ ), 128.6 (*qq*,  $J_{FC} = 31.5$  Hz,  $J_{BC} = 3.0$  Hz, 8 x  $C_{Arom}CF_3$  (BArF)), 130.0 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 130.5 ( $C_{Anisol}H$ ), 130.6 ( $C_{Anisol}H$ ), 130.8 (*d*,  $J_{PC} = 7.1$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 131.6 ( $C_{Arom}H$ ), 133.8 (*d*,  $J_{PC} = 9.3$  Hz,  $C_{Arom}(ipso)$ ), 134.9 (8 x  $C_{Arom}H$  (BArF)), 136.5 ( $C_{Pyr}H$ ), 137.7 (*d*,  $J_{PC} = 6.9$  Hz,  $C_{Arom}(ipso)$ ), 138.1 ( $C_{Arom}$ ), 138.4 ( $C_{Arom}$ ), 138.8 ( $C_{Arom}$ ), 156.7 ( $C_{Anisol}O$ ), 158.5 ( $C_{Anisol}O$ ), 160.4 (1 x  $C_{Arom}$ , 1 x  $C_{Pyr}-Ph$ ), 161.8 (*q*,  $J_{BC} = 49.5$  Hz, 4 x BC<sub>Arom</sub> (BArF)).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 162.0 MHz):  $\delta$  = 96.4 (*s*).

$^{19}F\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 376.5 MHz):  $\delta$  = -64.0 (*s*).

IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3067w, 3035w, 2959m, 2921w, 2889w, 2841w, 1881w, 1715s, 1609s, 1574w, 1510s, 1458s, 1444w, 1355s, 1278s, 1247s, 1226s, 1126s, br, 1068w, 1028m, 968m, 887m, 839m, 774m, 744m, 713m, 682m, 671m.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 966 (15.4), 965 (54.7), 964 (100, M<sup>+</sup>), 963 (35.6), 962 (59.2), 855 (18.5), 854 (19.4), 853 (17.5), 852 (21.7), 850 (10.5), 643 (11.1), 642 (11.0), 641 (14.4), 212 (15.3), 211 (12.1), 210 (42.6), 196 (10.4), 195 (13.1), 194 (47.5), 167 (10.6), 152 (29.1), 122 (11.2), 115 (11.0), 107 (13.7), 91 (23.0), 89 (20.0), 79 (13.9), 78 (14.8), 77 (50.0), 65 (21.2), 63 (21.1), 57 (16.4), 55 (11.0), 51 (27.9), 50 (14.9), 43 (11.4), 41 (19.9), 39 (37.4), 38 (11.2).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 53.88 (53.90), H: 3.43 (3.42), N: 2.01 (2.30).

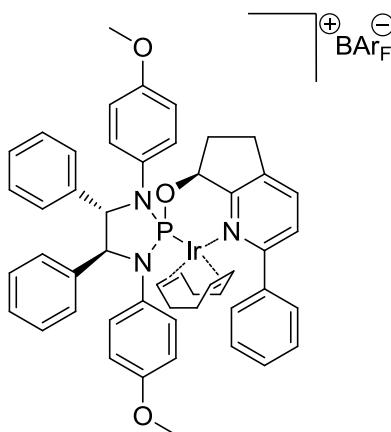
$[a]_D^{20}$ : -118.6 (*c* = 0.64,  $CH_2Cl_2$ ).

Smp: 87.2 °C.

DC:  $R_f$  = 0.73 ( $CH_2Cl_2$ ).

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-7-(((4S,5S)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyridin}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**67j**)**

Nach **AAV 2** wurde zu dem Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66j** (109 mg, 0.164 mmol),  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (55.4 mg, 0.082 mmol) in *abs.* Dichlormethan (6.5 ml),  $\text{NaBAR}_\text{F}$  (218 mg, 0.246 mmol) sowie *dest.* Wasser (6.5 ml) gegeben. Nach Säulenchromatographie (L = 20 cm,  $\varnothing$  = 1.5 cm, Dichlormethan) wurde der Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **67j** (232 mg, 0.127 mmol, 77%) als roter Feststoff erhalten.



$\text{C}_{82}\text{H}_{62}\text{BF}_{24}\text{IrN}_3\text{O}_3\text{P}$  (1827.35 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.91 (*m*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.32 (*m*, 2 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.70 (*m*, 2 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.98 (*m*, 3 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.45 (*m*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 2.54 (*m*, 1 H,  $\text{POCHCH}_2$ ), 2.86 (*m*, 1 H,  $\text{POCHCH}_2$ ), 3.02 (*m*, 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.26 (*m*, 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.38 (*s*, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.73 (*s*, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.66 (*m*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.72 (*m*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.88 (*d*, 1 H,  $^3J$  = 8.8 Hz,  $\text{CHN}$ ), 5.00 (*dd*,  $^3J$  = 8.6 Hz,  $^3J_{\text{HP}}$  = 3.3 Hz,  $\text{CHN}$ ), 5.19 (*m*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 5.62 (*m*, 1 H,  $\text{POCH}$ ), 6.44 (*d*, 2 H,  $^3J$  = 8.6 Hz,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 6.73 (*d*, 2 H,  $^3J$  = 8.3 Hz,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 6.85 (*m*, 2 H,  $^3J$  = 9.0 Hz,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 7.09-7.21 (*m*, 8 H, 8 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.28 (*m*, 5 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.46 (*m*, 2 H,  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 7.54 (*s*, 4 H,  $\text{BAR}_\text{F-H}$ ), 7.55 (*m*, 1 H,  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.62 (*d*, 1 H,  $J$  = 8.1 Hz,  $\text{C}_{\text{PyrH}}$ ), 7.70 (*app d*, 9 H,  $J_{\text{BH}}$  = 2.0 Hz, 8 x  $\text{BAR}_\text{F-H}$ , 1 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 7.91 (*d*, 1 H,  $J$  = 7.8 Hz,  $\text{C}_{\text{PyrH}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  = 24.0 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 4.8 Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 27.3 ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 27.5 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 30.4 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 9.1 Hz,  $\text{POCHCH}_2$ ), 36.3 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 36.7 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 7.0 Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 70.1 ( $\text{CH}$  (COD)), 72.5 ( $\text{CH}$  (COD)), 72.6 ( $\text{CHN}$ ), 75.4 ( $\text{CHN}$ ), 80.7 ( $\text{POCH}$ ), 82.8 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 26.0 Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 96.0 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 7.8 Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 114.4 (2 x  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 115.2 (2 x  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 117.6 (*t*,  $J_{\text{FC}}$  = 3.9 Hz, 4 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$  ( $\text{BAR}_\text{F}$ )), 124.7 (*q*,  $J_{\text{FC}}$  = 270.7 Hz, 8 x  $\text{CF}_3$  ( $\text{BAR}_\text{F}$ )), 126.6 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 3.8 Hz, 2 x  $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 127.5 ( $\text{C}_{\text{PyrH}}$ ), 128.0 (4 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 128.4 ( $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 128.6 (2 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 128.8 (2 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 128.8 (3 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 128.9 ( $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 128.9 ( $\text{C}_{\text{AnisolH}}$ ), 129.0 (*qq*,  $J_{\text{FC}}$  = 31.4 Hz,  $J_{\text{BC}}$  = 2.9 Hz, 8 x  $\text{C}_{\text{AromCF}_3}$  ( $\text{BAR}_\text{F}$ )), 130.2 (2 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 131.5 ( $\text{C}_{\text{AromH}}$ ), 132.7 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 12.6 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 132.9 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 1.9 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom(ips0)}}$ ), 134.9 (8 x  $\text{C}_{\text{AromH}}$  ( $\text{BAR}_\text{F}$ )), 136.9 ( $\text{C}_{\text{PyrH}}$ ), 137.2 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 1.8 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom(ips0)}}$ ), 137.6 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 8.1 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 138.3 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 139.1 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 158.2 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 7.5 Hz, 2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 160.6 ( $\text{C}_{\text{Pyr-Ph}}$ ), 160.7 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 2.5 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 161.8 (*q*,  $J_{\text{BC}}$  = 49.5 Hz, 4 x  $\text{BC}_{\text{Arom}}$  ( $\text{BAR}_\text{F}$ )).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 101.7 (*s*).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376.5 MHz):  $\delta$  = -64.0 (*s*).

IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3035w, 2959m, 2841w, 1879w, 1715m, 1609m, 1510s, 1458m, 1355s, 1278s, 1249m, 1219w, 1125s, br, 1027m, 964w, 887m, 839m, 774m, 757w, 744w, 713m, 682m, 670m.

**MS** (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 966 (16.0), 965 (51.7), 964 (100,  $M^+$ ), 963 (33.8), 962 (58.6), 855 (10.9), 853 (18.1), 852 (25.1), 851 (10.0), 850 (17.2), 643 (15.1), 642 (19.3), 641 (39.5), 640 (14.4), 639 (21.7), 595 (10.3), 490 (12.0), 488 (11.1), 432 (18.1), 430 (12.1), 295 (11.4), 212 (27.8), 211 (19.2), 210 (70.1), 196 (20.1), 195 (21.7), 194 (90.1), 193 (14.2), 180 (10.8), 178 (10.7), 167 (14.2), 165 (16.9), 152 (50.3), 139 (12.1), 138 (10.7), 136 (24.8), 134 (13.6), 122 (15.5), 120 (10.2), 115 (17.4), 108 (11.9), 107 (28.3), 105 (10.9), 92 (13.5), 91 (40.1), 90 (25.4), 89 (44.9), 79 (16.6), 78 (24.7), 77 (82.3), 76 (10.3), 65 (31.7), 64 (11.2), 63 (31.2), 53 (13.8), 52 (12.6), 51 (39.0), 50 (19.3), 41 (21.8), 39 (56.7), 38 (10.9).

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 54.13 (53.90), H: 3.50 (3.42), N: 2.06 (2.30).

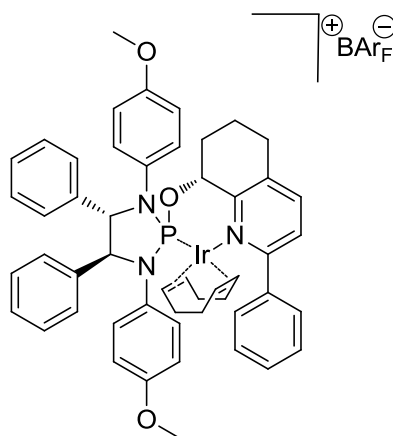
$[\alpha]_D^{20}$ : +29.9 ( $c = 0.55$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Smp**: 87.3 °C.

**DC**:  $R_f = 0.67$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(R)-8-(((4S,5S)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**67k**)**

Nach **AAV 2** wurde zu dem Diazaphospholidin-P,N-Ligand **66k** (98.0 mg, 145  $\mu\text{mol}$ ),  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (48.6 mg, 72.0  $\mu\text{mol}$ ) in *abs.* Dichlormethan (6.0 ml),  $\text{NaBAr}_\text{F}$  (192 mg, 217  $\mu\text{mol}$ ) sowie *dest.* Wasser (6.0 ml) zugegeben. Nach Säulenchromatographie ( $L = 25$  cm,  $\varnothing = 1.5$  cm, Dichlormethan) wurde der Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **67k** (235 mg, 128  $\mu\text{mol}$ , 88%) als roter Feststoff erhalten.



$\text{C}_{83}\text{H}_{64}\text{BF}_{24}\text{IrN}_3\text{O}_3\text{P}$  (1841.38 g/mol):

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta = 0.92$  ( $m$ , 3 H,  $\text{CH}_2(\text{COD})$ ), 1.09 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2(\text{COD})$ ), 1.44 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2(\text{COD})$ ), 1.64 ( $m$ , 2 H,  $\text{CH}_2(\text{COD})$ ), 1.77 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2(\text{COD})$ ), 2.15 ( $m$ , 2 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.22 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}(\text{COD})$ ), 2.53 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2$ ), 2.69 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2$ ), 2.89 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.06 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.38 ( $s$ , 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.71 ( $s$ , 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.88 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}(\text{COD})$ ), 4.46 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}(\text{COD})$ ), 4.81 ( $dd$ , 1 H,  $^3J = 6.5$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 2.0$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 4.93 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}(\text{COD})$ ), 5.16 ( $dd$ ,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 6.05 ( $m$ , 1 H,  $\text{POCH}$ ), 6.19 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 6.74 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 6.84 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 7.15 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 7.23 ( $m$ , 7 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.33 ( $m$ , 4 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.47 ( $m$ , 4 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.55 ( $s$ , 4 H,  $\text{BAr}_\text{F}\text{-H}$ ), 7.69 ( $m$ , 1 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.72 ( $m$ , 9 H, 8 x  $\text{BAr}_\text{F}\text{-H}$ , 1 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta = 18.9$  ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 23.4 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 5.3$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{COD})$ ), 27.6 ( $\text{CH}_2(\text{COD})$ ), 28.9 ( $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 30.9 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 8.0$  Hz,  $\text{POCHCH}_2$ ), 35.8 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 8.0$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{COD})$ ), 36.1 ( $\text{CH}_2(\text{COD})$ ), 55.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 69.3 ( $\text{CH}(\text{COD})$ ), 72.1 ( $\text{POCH}$ ), 73.9 ( $\text{CH}(\text{COD})$ ), 73.9 ( $\text{CHN}$ ), 75.9 ( $\text{CHN}$ ), 77.0 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 30.1$  Hz,



CH (COD)), 90.3 (*d*,  $J_{PC} = 5.6$  Hz, CH (COD)), 114.0 (2 x  $C_{\text{AnisolH}}$ ), 114.7 (2 x  $C_{\text{AnisolH}}$ ), 117.6 (*t*,  $J_{FC} = 3.8$  Hz, 4 x  $C_{\text{AromH}}(\text{BArF})$ ), 122.4 (*br. s*,  $C_{\text{AromH}}$ ), 124.7 (*q*,  $J_{FC} = 270.7$  Hz, 8 x  $\text{CF}_3(\text{BArF})$ ), 125.7 (*d*,  $J_{PC} = 5.4$  Hz, 2 x  $C_{\text{AnisolH}}$ ), 126.8 ( $C_{\text{AromH}}$ ), 128.1 (2 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 128.2 (2 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 128.2 ( $C_{\text{AromH}}$ ), 128.5 (*m*, 2 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 128.8 (2 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 128.9 (2 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 129.0 (*qq*,  $J_{FC} = 31.5$  Hz,  $J_{BC} = 2.9$  Hz, 8 x  $C_{\text{AromCF}_3}(\text{BArF})$ ), 129.8 (*d*,  $J_{PC} = 5.3$  Hz, 2 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 130.6 (2 x  $C_{\text{AromH}}$ ), 131.3 (*d*,  $J_{PC} = 7.4$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 132.1 ( $C_{\text{AromH}}$ ), 133.9 (*d*,  $J_{PC} = 9.1$  Hz,  $C_{\text{Arom}}$ ), 134.9 (8 x  $C_{\text{AromH}}(\text{BArF})$ ), 135.7 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 138.5 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 138.9 (*d*,  $J_{PC} = 5.9$  Hz,  $C_{\text{Arom}}(\text{ipso})$ ), 139.2 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 140.4 ( $C_{\text{AromH}}$ ), 153.9 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 157.0 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 158.3 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 160.0 ( $C_{\text{Arom}}$ ), 161.8 (*q*,  $J_{BC} = 49.5$  Hz, 4 x  $\text{BC}_{\text{Arom}}(\text{BArF})$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta = 88.2$  (s).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376.5 MHz):  $\delta = -64.0$  (s).

IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2957w, 2841w, 1716w, 1609w, 1509s, 1468m, 1443w, 1355s, 1278s, 1246m, 1127s, br, 1037w, 1001w, 967w, 919w, 887w, 839m, 810w, 773w, 759w, 745w, 713m, 700w, 682m, 670w.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 980 (16.6), 979 (54.4), 978 (100,  $\text{M}^+$ ), 977 (35.9), 976 (59.6), 870 (10.8), 869 (21.6), 868 (28.42), 867 (18.1), 866 (21.1), 657 (13.4), 656 (11.9), 655 (13.7), 453 (15.3), 446 (11.4), 444 (12.6), 295 (10.5), 224 (12.5), 212 (31.8), 211 (20.6), 210 (76.7), 209 (22.4), 208 (89.3), 206 (39.1), 196 (16.9), 194 (10.4), 193 (13.7), 180 (11.0), 178 (10.7), 167 (14.6), 165 (14.8), 152 (68.2), 139 (10.9), 136 (18.4), 134 (11.7), 128 (12.9), 122 (17.6), 119 (11.3), 115 (16.5), 108 (12.8), 107 (23.9), 103 (11.1), 92 (14.3), 91 (37.9), 90 (20.3), 89 (35.2), 79 (17.0), 78 (21.4), 77 (81.0), 65 (30.1), 64 (10.2), 63 (28.4), 57 (18.7), 55 (13.7), 53 (13.4), 52 (11.0), 51 (35.4), 50 (16.8), 43 (15.5), 41 (29.0), 39 (50.9).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 54.40 (54.14), H: 3.49 (3.50), N: 2.00 (2.28).

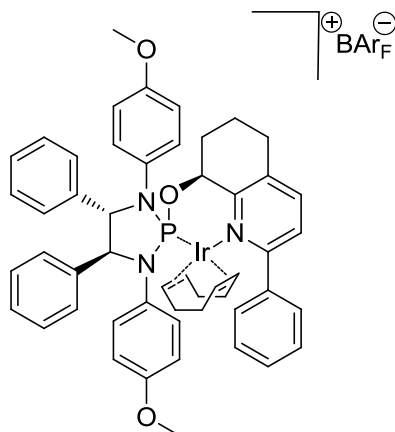
$[a]_D^{20}$ :  $-97.5$  ( $c = 1.00$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Smp:  $82.5^\circ\text{C}$ .

DC:  $R_f = 0.81$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-8-(((4S,5S)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-2-phenyl-5,6,7,8-tetrahydroquinolin}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (671)**

Nach AAV 2 wurde zu dem Diazaphospholidin-P,N-Ligand **661** (128.0 mg, 189  $\mu\text{mol}$ ),  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (63.5 mg, 94.0  $\mu\text{mol}$ ) in *abs.* Dichlormethan (7.7 ml),  $\text{NaBArF}$  (251 mg, 283  $\mu\text{mol}$ ) sowie *dest.* Wasser (7.7 ml) zugegeben. Nach Säulenchromatographie (L = 25 cm,  $\varnothing = 1.5$  cm, Dichlormethan) wurde der Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **671** (304 mg, 165  $\mu\text{mol}$ , 87%) als roter Feststoff erhalten.



$\text{C}_{83}\text{H}_{64}\text{BF}_{24}\text{IrN}_3\text{O}_3\text{P}$  (1841.38 g/mol):

**<sup>1</sup>H NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.88 (*m*, 1 H, CH<sub>2</sub>(COD)), 1.20 (*m*, 2 H, CH<sub>2</sub>(COD)), 1.63 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, CH<sub>2</sub>(COD)), 1.75 (*m*, 3 H, CH<sub>2</sub>(COD)), 2.01 (*m*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.02 (*m*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.31 (*m*, 2 H, 1 x CH(COD), 1 x POCHCH<sub>2</sub>), 2.54 (*m*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>), 2.86 (*m*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.06 (*m*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.34 (*s*, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.74 (*s*, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.49 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, CH(COD)), 4.70 (*m*, 1 H, CH(COD)), 4.86 (*d*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, CHN), 4.98 (*dd*, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 5.0 Hz, CHN), 5.07 (*m*, 1 H, CH(COD)), 5.65 (*m*, 1 H, POCH), 6.33 (*br s*, 2 H, C<sub>Anisol</sub>H), 6.60 (*br s*, 2 H, C<sub>Anisol</sub>H), 6.85 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, C<sub>Anisol</sub>H), 7.14 (*m*, 8 H, C<sub>Arom</sub>H), 7.31 (*m*, 3 H, C<sub>Arom</sub>H), 7.34 (*m*, 2 H, C<sub>Arom</sub>H), 7.43 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, C<sub>Anisol</sub>H), 7.44 (*d*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, C<sub>Pyr</sub>H), 7.55 (*s*, 4 H, BAr<sub>F</sub>-H), 7.62 (*t*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, C<sub>Arom</sub>H), 7.71 (*m*, 9 H, 8 x BAr<sub>F</sub>-H, 1 x C<sub>Arom</sub>H), 7.81 (*d*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, C<sub>Pyr</sub>H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz):  $\delta$  = 18.2 (POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 22.9 (*d*, *J*<sub>PC</sub> = 5.3 Hz, CH<sub>2</sub>(COD)), 27.1 (CH<sub>2</sub>(COD)), 28.6 (POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.0 (*d*, *J*<sub>PC</sub> = 8.4 Hz, POCHCH<sub>2</sub>), 35.7 (*d*, *J*<sub>PC</sub> = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>(COD)), 36.2 (CH<sub>2</sub>(COD)), 54.8 (OCH<sub>3</sub>), 55.0 (OCH<sub>3</sub>), 70.8 (CH(COD)), 72.0 (CHN), 72.4 (CH(COD)), 72.8 (*d*, *J*<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, POCH), 74.8 (CHN), 77.5 (*d*, *J*<sub>PC</sub> = 29.4 Hz, CH(COD)), 90.7 (*d*, *J*<sub>PC</sub> = 5.8 Hz, CH(COD)), 113.8 (2 x C<sub>Anisol</sub>H), 114.7 (2 x C<sub>Anisol</sub>H), 117.0 (*t*, *J*<sub>FC</sub> = 3.9 Hz, 4 x C<sub>Arom</sub>H (BAr<sub>F</sub>)), 124.2 (*q*, *J*<sub>FC</sub> = 270.8 Hz, 8 x CF<sub>3</sub>(BAr<sub>F</sub>)), 125.9 (*d*, *J*<sub>PC</sub> = 3.6 Hz, 2 x C<sub>Anisol</sub>H), 126.8 (C<sub>Pyr</sub>H), 127.3 (2 x C<sub>Arom</sub>H), 127.4 (3 x C<sub>Arom</sub>H), 127.8 (C<sub>Arom</sub>H), 128.0 (C<sub>Arom</sub>H), 128.1 (4 x C<sub>Arom</sub>H), 128.3 (C<sub>Arom</sub>H), 128.4 (2 x C<sub>Arom</sub>H), 128.5 (*qq*, *J*<sub>FC</sub> = 31.3 Hz, *J*<sub>BC</sub> = 2.8 Hz, 8 x C<sub>Arom</sub>CF<sub>3</sub>(BAr<sub>F</sub>)), 130.2 (2 x C<sub>Arom</sub>H), 131.2 (C<sub>Arom</sub>H), 132.2 (*d*, *J*<sub>PC</sub> = 12.3 Hz, C<sub>Arom</sub>), 132.7 (*d*, *J*<sub>PC</sub> = 3.0 Hz, C<sub>Arom</sub>), 134.4 (8 x C<sub>Arom</sub>H (BAr<sub>F</sub>)), 135.3 (C<sub>Arom</sub>), 137.2 (C<sub>Arom</sub>), 137.9 (*d*, *J*<sub>PC</sub> = 7.4 Hz, C<sub>Arom</sub>(*ipso*)), 139.0 (C<sub>Arom</sub>), 140.3 (C<sub>Pyr</sub>H), 153.6 (C<sub>Arom</sub>), 157.6 (2 x C<sub>Arom</sub>), 159.9 (C<sub>Arom</sub>), 161.3 (*q*, *J*<sub>BC</sub> = 49.5 Hz, 4 x BC<sub>Arom</sub>(BAr<sub>F</sub>)).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 162 MHz):  $\delta$  = 94.7 (*s*).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 376.5 MHz):  $\delta$  = -64.0 (*s*).

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3034w, 2959m, 2889w, 2842w, 1879w, 1715m, 1609m, 1563w, 1510s, 1467m, 1443w, 1355s, 1278s, 1248m, 1220m, 1125s, br, 1037m, 1000w, 964m, 918w, 887m, 859w, 839m, 774w, 744m, 713m, 682m, 670m.

**MS** (FAB, NBA) *m/z* (%): 980 (16.2), 979 (54.1), 978 (100, M<sup>+</sup>), 977 (34.8), 976 (58.5), 869 (10.1), 867 (11.7), 866 (12.3), 657 (13.8), 656 (17.6), 655 (33.1), 654 (12.5), 653 (19.4), 453 (14.0), 444 (11.4), 224 (10.2), 212 (24.3), 211 (16.5), 210 (66.2), 209 (15.7), 208 (64.5), 206 (30.4), 196 (12.5), 193 (10.3), 167 (12.6), 165 (11.4), 152 (55.1), 136 (10.7), 134 (11.1), 128 (10.2), 122 (14.7), 115 (12.9), 108 (10.7), 107 (20.9), 92 (10.9), 91 (30.8), 90 (17.4), 89 (26.4), 79 (15.6), 78 (20.1), 77 (68.9), 65 (25.6), 63 (23.8), 53 (12.5), 52 (10.3), 51 (31.5), 50 (15.4), 41 (20.6), 39 (45.6).

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 54.32 (54.14), H: 3.46 (3.50), N: 1.98 (2.28).

$[a]_D^{20}$ : +30.1 (*c* = 1.11, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

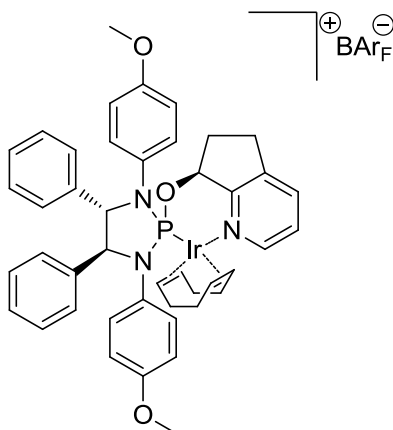
**Smp**: 85.2 °C.

**DC**: *R<sub>f</sub>* = 0.73 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-7-(((4S,5S)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyridin}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (283a)**

Nach **AAV 2** wurde zu dem Diazaphospholidin-P,N-Ligand **282a** (86 mg, 0.146 mmol), [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> (49.2 mg, 0.073 mmol) in *abs.* Dichlormethan (5.1 ml), NaBAr<sub>F</sub> (195 mg, 0.220 mmol) sowie *dest.* Wasser (5.1 ml) gegeben. Nach Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 2.0 cm, Dichlormethan) wurde der Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **283a** (63 mg, 36 µmol, 25%) als roter Feststoff erhalten.





$C_{76}H_{58}BF_{24}IrN_3O_3P$  (1751.25 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.85 (*m*, 2 H,  $CH_2$  (COD)), 1.99 (*m*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.20 (*m*, 2 H,  $CH_2$ (COD)), 2.34 (*m*, 3 H,  $CH_2$  (COD)), 2.41 (*m*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>), 2.68 (*m*, 2 H, 1 x POCHCH<sub>2</sub>, 1 x CH (COD)), 2.92 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.21 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.65 (*s*, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.71 (*s*, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.36 (*m*, 1 H, CH (COD)), 4.78 (*m*, 1 H, CH (COD)), 4.87 (*d*, 1 H,  $^3J$  = 9.0 Hz, CHN), 5.00 (*dd*,  $^3J$  = 9.0 Hz,  $^3J_{HP}$  = 1.0 Hz, CHN), 5.12 (*m*, 1 H, CH (COD)), 5.38 (*m*, 1 H, POCH), 6.50 (*d*, 2 H,  $^3J$  = 9.0 Hz,  $C_{Anisol}H$ ), 6.65 (*d*, 2 H,  $^3J$  = 8.0 Hz,  $C_{Anisol}H$ ), 6.81 (*d*, 2 H,  $^3J$  = 9.0 Hz,  $C_{Anisol}H$ ), 7.05 (*m*, 4 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.18 (*m*, 3 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.26 (*m*, 3 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.38 (*m*, 3 H, 2 x  $C_{Anisol}H$ , 1 x  $C_{Pyr}H$ ), 7.55 (*s*, 4 H, BArF-H), 7.71 (*s*, 8 H, 8 x BArF-H), 7.91 (*d*, 1 H,  $J$  = 7.5 Hz,  $C_{Pyr}H$ ), 7.94 (*d*, 1 H,  $J$  = 5.5 Hz,  $C_{Pyr}H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 125 MHz):  $\delta$  = 24.4 (*d*,  $J_{PC}$  = 2.8 Hz,  $CH_2$  (COD)), 27.3 (POCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.1 ( $CH_2$  (COD)), 29.4 ( $CH_2$  (COD)), 30.3 (*d*,  $J_{PC}$  = 10.0 Hz, POCHCH<sub>2</sub>), 32.1 ( $CH_2$  (COD)), 35.7 (*d*,  $J_{PC}$  = 4.8 Hz,  $CH_2$  (COD)), 55.4 (2 x OCH<sub>3</sub>), 66.0 (*d*,  $J_{PC}$  = 19.0 Hz, CH (COD)), 72.2 (CHN), 73.5 (CHN), 81.6 (*d*,  $J_{PC}$  = 2.5 Hz, POCH), 100.5 (*d*,  $J_{PC}$  = 17.4 Hz, CH (COD)), 101.1 (*d*,  $J_{PC}$  = 13.3 Hz, CH (COD)), 114.3 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 114.7 (2 x  $C_{Anisol}H$ ), 117.5 (*t*,  $J_{FC}$  = 4.0 Hz, 4 x  $C_{Arom}H$  (BArF)), 124.6 (*q*,  $J_{FC}$  = 270.8 Hz, 8 x CF<sub>3</sub> (BArF)), 124.7 (*d*,  $J_{PC}$  = 4.6 Hz, 2 x  $C_{Anisol}H$ ), 126.7 ( $C_{Pyr}H$ ), 126.8 (*d*,  $J_{PC}$  = 5.3 Hz, 2 x  $C_{Anisol}H$ ), 127.9 (5 x  $C_{Arom}H$ ), 128.6 ( $C_{Arom}H$ ), 128.6 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 128.8 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 129.0 (*qq*,  $J_{FC}$  = 31.3 Hz,  $J_{BC}$  = 2.9 Hz, 8 x  $C_{Arom}CF_3$  (BArF)), 132.4 (*d*,  $J_{PC}$  = 1.9 Hz,  $C_{Arom}$ ), 132.8 (*d*,  $J_{PC}$  = 11.9 Hz,  $C_{Arom}$ ), 134.8 (8 x  $C_{Arom}H$  (BArF)), 136.5 (*d*,  $J_{PC}$  = 2.8 Hz,  $C_{Arom}$ ), 136.7 (*d*,  $J_{PC}$  = 8.5 Hz,  $C_{Arom}$ ), 137.9 ( $C_{Pyr}H$ ), 141.0 ( $C_{Arom}$ ), 148.5 ( $C_{Pyr}H$ ), 157.2 ( $C_{Arom}$ ), 157.7 ( $C_{Arom}$ ), 159.7 (*d*,  $J_{PC}$  = 3.6 Hz,  $C_{Arom}$ ), 161.8 (*q*,  $J_{BC}$  = 49.5 Hz, 4 x BC<sub>Arom</sub> (BArF)).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 97.9 (*s*).

$^{19}F\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 376.5 MHz):  $\delta$  = -64.0 (*s*).

IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2936w, 2043w, 1713w, 1609w, 1510s, 1458w, 1444w, 1356s, 1279s, 1248m, 1224w, 1127s, br, 1036m, 976m, 887w, 839m, 774w, 745w, 713m, 682m, 670m.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 1367 (11.4), 920 (10.9), 808 (13.9), 806 (11.4), 780 (11.5), 779 (16.7), 778 (30.1), 777 (12.9), 776 (23.8), 774 (10.5), 675 (10.4), 661 (10.7), 660 (13.8), 659 (24.0), 658 (14.6), 657 (18.1), 613 (11.1), 611 (10.8), 583 (10.1), 568 (10.3), 567 (14.9), 566 (19.5), 565 (35.3), 564 (19.4), 563 (20.8), 490 (10.0), 489 (10.4), 488 (10.1), 477 (10.5), 450 (13.0), 449 (10.4), 448 (15.7), 300 (10.2), 212 (37.3), 211 (30.7), 210 (85.9), 197 (10.4), 196 (23.4), 180 (10.9), 178 (15.4), 167 (19.6), 165 (17.6), 154 (17.6), 152 (28.9), 137 (11.4), 136 (14.2), 134 (15.6), 122 (14.1), 120 (11.7), 119 (15.4), 118 (100, M<sup>+</sup>), 117 (17.7), 107 (15.2), 92 (12.3), 91 (20.6), 90 (11.1), 89 (15.5), 78 (11.0), 77 (32.0), 65 (10.3), 63 (10.9), 55 (10.6), 51 (12.5), 41 (12.5), 39 (15.3).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 52.20 (52.12), H: 3.33 (3.34), N: 2.43 (2.40).

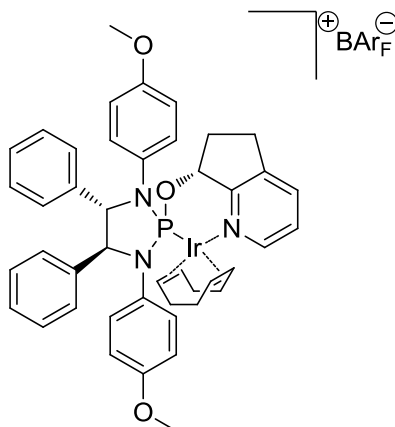
$[a]_D^{20}$ : -23.3 ( $c$  = 0.62,  $CH_2Cl_2$ ).

Smp: 113.5 °C.

DC:  $R_f = 0.55$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(R)-7-(((4S,5S)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)oxy)-6,7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyridin}-iridium(I)]-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (283b)**

Nach **AAV 2** wurde zu dem Diazaphospholidin-P,N-Ligand **282b** (134 mg, 0.23 mmol),  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (76.6 mg, 0.114 mmol) in *abs.* Dichlormethan (8.0 ml),  $\text{NaBAr}_\text{F}$  (303 mg, 0.342 mmol) sowie *dest.* Wasser (8.0 ml) gegeben. Nach Säulenchromatographie (L = 20 cm,  $\varnothing = 2.0$  cm, Dichlormethan) wurde der Diazaphospholidin-Iridium-Komplex **283b** (304 mg, 0.174 mmol, 76%) als roter Feststoff erhalten.



$\text{C}_{76}\text{H}_{58}\text{BF}_{24}\text{IrN}_3\text{O}_3\text{P}$  (1751.25 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta = 1.43$  (m, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.59 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.79 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.23 (m, 3 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.51 (m, 1 H,  $\text{POCHCH}_2$ ), 2.75 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.90 (m, 2 H, 1 x  $\text{POCHCH}_2$ , 1 x  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.96 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.11 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.16 (m, 1 H, CH (COD)), 3.57 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.69 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.50 (m, 1 H, CH (COD)), 4.77 (quint., 1 H,  $^3J = 7.5$  Hz, CH (COD)), 4.81 (d, 1 H,  $^3J = 8.5$  Hz, CHN), 4.86 (m, 1 H, CH (COD)), 5.10 (dd,  $^3J = 9.0$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 3.5$  Hz, CHN), 5.95 (m, 1 H, POCH), 6.38 (d, 2 H,  $^3J = 9.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 6.76 (d, 2 H,  $^3J = 9.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 6.94 (dd, 2 H,  $^3J = 9.0$  Hz,  $J = 2.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 7.02 (d, 2 H,  $^3J = 8.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 7.07 (m, 5 H, 4 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ , 1 x  $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{H}$ ), 7.19 (m, 6 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.55 (s, 4 H,  $\text{BAr}_\text{F}\text{-H}$ ), 7.64 (d, 1 H,  $^3J = 7.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{H}$ ), 7.68 (d, 1 H,  $^3J = 5.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{H}$ ), 7.71 (s, 8 H, 8 x  $\text{BAr}_\text{F}\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta = 26.3$  (d,  $J_{\text{PC}} = 2.1$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 27.7 (1 x  $\text{POCHCH}_2\text{CH}_2$ ), 29.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 1.8$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 30.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 9.3$  Hz,  $\text{POCHCH}_2$ ), 31.9 (d,  $J_{\text{PC}} = 2.3$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 36.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 5.3$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 64.7 (CH (COD)), 66.4 (CH (COD)), 73.5 (CHN), 73.9 (CHN), 81.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.5$  Hz, POCH), 98.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 18.0$  Hz, CH (COD)), 99.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 13.6$  Hz, CH (COD)), 114.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 1.8$  Hz, 2 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 114.7 (2 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 117.5 (t,  $J_{\text{FC}} = 3.8$  Hz, 4 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  ( $\text{BAr}_\text{F}$ )), 123.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 5.3$  Hz, 2 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 124.6 (q,  $J_{\text{FC}} = 270.8$  Hz, 8 x  $\text{CF}_3$  ( $\text{BAr}_\text{F}$ )), 126.3 ( $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{H}$ ), 128.1 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.3 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.4 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.6 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.6 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 128.9 (qq,  $J_{\text{FC}} = 31.4$  Hz,  $J_{\text{BC}} = 3.0$  Hz, 8 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{CF}_3$  ( $\text{BAr}_\text{F}$ )), 130.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.4$  Hz, 2 x  $\text{C}_{\text{Anisol}}\text{H}$ ), 130.3 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 132.9 (d,  $J_{\text{PC}} = 9.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 134.9 (8 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  ( $\text{BAr}_\text{F}$ )), 136.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 8.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 136.8 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 136.9 ( $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{H}$ ), 140.1 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 148.5 ( $\text{C}_{\text{Pyr}}\text{H}$ ), 156.6 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 158.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 1.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 159.8 (d,  $J_{\text{PC}} = 5.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 161.8 (q,  $J_{\text{BC}} = 49.5$  Hz, 4 x  $\text{BC}_{\text{Arom}}$  ( $\text{BAr}_\text{F}$ )).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta = 94.9$  (s).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376.5 MHz):  $\delta = -64.0$  (s).

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2937w, 2842w, 2039w, 1713w, 1610w, 1510s, 1458w, 1444w, 1356s, 1279s, 1248m, 1223w, 1127s, br, 1072w, 1036m, 974m, 887w, 839m, 774w, 744w, 713m, 682m, 670m.

**MS** (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 922 (10.5), 921 (14.1), 920 (26.9), 919 (10.6), 918 (17.7), 889 (12.0), 888 (22.5), 886 (15.6), 809 (19.9), 808 (44.1), 807 (18.6), 806 (27.5), 781 (14.5), 780 (30.3), 779 (37.6), 778 (47.0), 777 (24.1), 776 (31.0), 774 (12.5), 661 (13.6), 660 (16.7), 659 (39.0), 658 (14.3), 657 (22.8), 613 (11.3), 611 (10.5), 583 (10.7), 581 (12.1), 569 (10.8), 568 (11.5), 567 (23.0), 566 (28.9), 565 (40.9), 564 (19.3), 563 (20.9), 536 (10.5), 519 (11.7), 517 (10.1), 492 (11.1), 490 (11.4), 489 (10.3), 487 (11.8), 478 (10.3), 477 (12.6), 475 (10.2), 453 (17.4), 451 (10.8), 450 (18.8), 449 (13.7), 448 (16.0), 446 (10.4), 418 (10.7), 402 (10.2), 300 (11.1), 213 (10.7), 212 (42.4), 211 (31.1), 210 (78.9), 197 (10.8), 196 (28.2), 180 (14.5), 179 (10.3), 178 (13.3), 167 (18.3), 165 (16.9), 155 (13.0), 154 (38.8), 153 (12.9), 152 (39.5), 139 (10.7), 138 (13.6), 137 (20.8), 136 (29.8), 134 (17.6), 123 (10.6), 122 (17.4), 120 (17.7), 119 (17.3), 118 (100,  $M^+$ ), 117 (16.9), 115 (12.6), 108 (10.5), 107 (20.5), 105 (10.3), 92 (14.5), 91 (25.2), 90 (16.7), 89 (25.0), 79 (10.6), 78 (14.7), 77 (40.5), 65 (14.1), 63 (14.6), 51 (18.1), 50 (10.1), 41 (10.8), 39 (17.8).

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 51.55 (52.12), H: 3.25 (3.34), N: 2.48 (2.40).

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-40.0$  ( $c = 0.62$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Smp**:  $95.5^\circ\text{C}$ .

**DC**:  $R_f = 0.60$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

## 10. Phosphin-Imidazolin-Komplexe

### 10.1 Phosphin-Imidazolin-Ligandsynthesen

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV3)

##### Kupplung von Aminen mit Boc-geschützter Aminosäuren.<sup>[5]</sup>

Die Boc-geschützte Aminosäure (18.4 mmol) wurde in Dichlormethan (20 ml) gelöst und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*O*-(benzotriazol-1-yl)uronium Tetrafluorborat (TBTU) (18.4 mmol) mit Dichlormethan (20 ml) dazu gegeben. Danach wurde Hünig Base *N,N*-Diisopropylethylamin (DIPEA) (110.5 mmol) und zuletzt das Amin (18.4 mmol) zugegeben. Zu Beginn war es eine leichte weisse Suspension, welche zu einer leicht gelblichen Lösung wurde. Diese Lösung wurde über Nacht für ca. 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser (100 ml) und Dichlormethan (100 ml) versetzt und extrahiert. Die organische Phase wurde dann mit 1 M HCl-Lösung (3 x 100 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat (MgSO<sub>4</sub>) getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Hexan : Ethylacetat 8 : 2) gereinigt, um einen weissen Feststoff zu erhalten.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV4)

##### Entfernung der Boc-Schutzgruppe<sup>[5]</sup>

Das Boc-geschützte Amid (12.5 mmol) wurde in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Trifluoressigsäure (213.4 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht für ca. 20 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel und die restliche Trifluoressigsäure am Hochvakuum (HV) abgezogen und der Rückstand in Dichlormethan (250 ml) gelöst und mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung) (3 x 100 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb das Amid als farbloses Öl zurück.

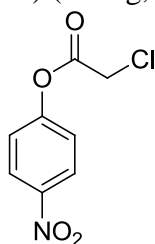
#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV5)

##### Reduktion vom Amid zum Amin<sup>[5]</sup>

Das Amid (16.3 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (THF) (20 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu der kalten Reaktionslösung wurde eine 1 M Boran-Tetrahydrofuran-Komplex-Lösung (BH<sub>3</sub>\*THF-Lösung) (49.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss erhitzt und je nach Reaktionsverlauf 20 h bis 48 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde danach wieder auf RT abgekühlt und nochmals eine 1 M BH<sub>3</sub>\*THF-Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nochmals unter Rückfluss für mehrere Stunden gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittel <sup>1</sup>H-NMR-Analyse. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, es wurde auf 0 °C gekühlt und mit 6 N HCl-Lösung (25 ml) gequenchet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 50%iger NaOH-Lösung (100 ml) und Diethylether (150 ml) versetzt und extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Diethylether (2 x 100 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb das Diamin als farbloses Öl zurück, welches ja nach dem via Destillation gereinigt wurde.

**4-Nitrophenyl-2-chloroacetat (193)<sup>[6]</sup>**

Das *p*-Nitrophenol **192** (3.0 g, 21.6 mmol) wurde zu einer Lösung von Chloressigsäure **167** (9.2 g, 97.0 mmol) in Ethylacetat (30 ml) gegeben. Das *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) (4.5 g, 21.6 mmol) wurde in Ethylacetat (25 ml) gelöst und zur Reaktionslösung zugegeben, es wurde mit Ethylacetat (10 ml) nachgespült. Die weiss-gelbliche Suspension wurde ca. 18 h bei RT gerührt. Danach gab man nochmals eine Lösung von DCC (4.5 g, 21.6 mmol) in Ethylacetat (15 ml) dazu und es wurde weitere 24 h bei RT gerührt. Danach wurde nochmals eine Lösung von DCC (1.55 g, 7.51 mmol) in Ethylacetat (7 ml) zugegeben und weitere 4 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, zuerst abfiltriert, mit Ethylacetat (100 ml) nachgespült und mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (3 x 100 ml) und Wasser (2 x 100 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand erhielt man das 4-Nitrophenyl-2-chloroacetat (**193**) (4.39 g, 20.4 mmol, 94%) als weisser Feststoff.



C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>Cl (215.59 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 4.35 (s, 2 H, COCH<sub>2</sub>Cl), 7.35 (m<sub>c</sub>, 2 H, C<sub>Ph</sub>H), 8.30 (m<sub>c</sub>, 2 H, C<sub>Ph</sub>H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 40.8 (CH<sub>2</sub>), 122.3 (2 x C<sub>Ph</sub>H), 125.5 (2 x C<sub>Ph</sub>H), 145.9 (C<sub>Ph</sub>NO<sub>2</sub>), 154.9 (C<sub>Ph</sub>OCO), 165.2 (C=O).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3323w, 3111w, 3080w, 3009w, 2959w, 2930w, 2849w, 1767s, 1736w, 1614w, 1587m, 1514s, 1485s, 1404w, 1339s, 1312s, 1244w, 1204m, 1161m, 1140s, 1105s, 1009w, 932m, 870s, 852s, 827s, 771m, 750s, 712s, 673m, 623w.

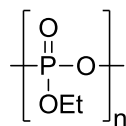
MS (EI, 70 eV, ca. 150 °C) *m/z* (%): 215 (11.3), 140 (7.3), 139 (100, M<sup>+</sup>), 123 (64.8), 109 (11.9), 93 (8.8), 79 (16.9), 77 (53.7), 76 (11.9), 65 (9.4), 64 (8.9), 63 (12.3), 51 (6.2), 49 (19.5).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 45.21 (44.57), H: 3.15 (2.81), N: 6.64 (6.50).

Smp: 96.2 °C.

**Herstellung der Ethyl-polyphosphat-Lösung (PPE-Lösung) (199)<sup>[7]</sup>**

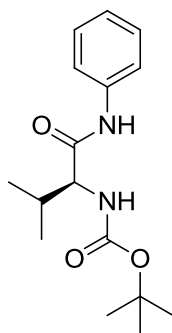
Das Phosphorpentoxid **197** (20 g, 71 mmol) wurde in Chloroform (40 ml) suspendiert. Danach wurde trockener Diethylether (20 ml, 187 mmol) zugegeben und die weisse Suspension auf 40 °C erwärmt und ca. 1 h gerührt. Danach wurde die schwer rührbare Masse auf 75 °C erwärmt und ca. 18 h gerührt. Es wurde eine klare farblose Lösung erhalten, welche für weitere Reaktionen direkt so eingesetzt wurde.



PPE-Lösung

### (*S*)-*tert*-Butyl-3-methyl-1-oxo-1-(phenylamino)butan-2-ylcarbamat (**186a**)

Nach **AAV 3** wurde Boc-L-Valin (4.0 g, 18.4 mmol) in Dichlormethan (20 ml) gelöst und TBTU (5.9 g, 18.4 mmol) mit Dichlormethan (20 ml) dazu gegeben. Danach wurde DIPEA (18.9 ml, 110.5 mmol) und zuletzt Anilin (1.68 ml, 18.4 mmol) zugegeben. Nach rühren für ca. 20 h und anschließender Aufarbeitung wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie (L = 23 cm, Ø = 5 cm, Hexan : Ethylacetat 8 : 2) gereinigt. Somit wurde das (*S*)-*tert*-Butyl-3-methyl-1-oxo-1-(phenylamino)butan-2-ylcarbamat (**186a**) (4.59 g, 15.7 mmol, 85%) als weissen Feststoff zu erhalten.



C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (292.38 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.00 (d, 3 H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1 x CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.03 (d, 3 H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1 x CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.45 (s, 9 H, CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.22 (m, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.05 (t, 1 H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, NHCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.26 (br d, 1 H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, NHCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.07 (t, 1 H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, C<sub>Ph</sub>H(*para*)), 7.27 (t, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 x C<sub>Ph</sub>H(*meta*)), 7.48 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 x C<sub>Ph</sub>H(*ortho*)), 8.23 (br s, 1 H, CONHPh).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 18.3 (1 x CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.4 (1 x CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.3 (3 x CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.8 (CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 61.0 (CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 80.2 (CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 120.0 (2 x C<sub>Ph</sub>H(*ortho*)), 124.2 (C<sub>Ph</sub>H(*para*)), 128.8 (2 x C<sub>Ph</sub>H(*meta*)), 137.6 (C<sub>Ph</sub>(*ipso*)), 156.4 (CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 170.5 (CONHPh).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3315w, br, 3080w, 2962w, 2930w, 2845w, 1767s, 1678m, 1655m, 1614m, 1589w, 1516s, 1489s, 1443w, 1402w, 1339s, 1313s, 1290m, 1246w, 1205m, 1161s, 1142s, 1107w, 1014w, 932m, 870s, 827m, 771w, 750s, 710m, 673s.

MS (EI, 70 eV, ca. 100 °C) *m/z* (%): 292 (11.2), 219 (18.1), 176 (10.7), 172 (29.8), 120 (13.9), 119 (12.6), 117 (10.1), 116 (89.4), 98 (10.7), 93 (76.2), 77 (11.1), 72 (100, M<sup>+</sup>), 57 (94.1), 55 (12.8), 41 (13.8).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 65.79 (65.73), H: 8.22 (8.27), N: 9.58 (9.58).

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -39.9 (c = 0.67, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

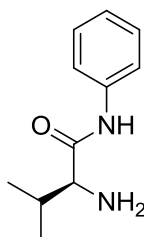
Smp: 183.3 °C.

DC: *R*<sub>f</sub> = 0.26 (Hexan : Ethylacetat = 8 : 2).

### (*S*)-2-Amino-3-methyl-*N*-phenylbutanamid (**187a**)

Nach **AAV 4** wurde das (*S*)-*tert*-Butyl-3-methyl-1-oxo-1-(phenylamino)butan-2-ylcarbamate (**186a**) (3.68 g, 12.5 mmol) in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Trifluoressigsäure (15.8 ml, 213.4 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 20 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am HV abgezogen und der Rückstand in Dichlormethan (250 ml) gelöst und mit ges. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (3 x 100 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb das (*S*)-2-Amino-3-methyl-*N*-phenylbutanamid (**187a**) (2.37 g, 12.3 mmol, 98%) als farbloses Öl zurück.





$C_{11}H_{16}N_2O$  (192.26 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.87 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.04 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.51 (*s*, 2 H, - $NH_2$ ), 2.45 (*sept. d*, 1 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $J$  = 3.6 Hz,  $CH(CH_3)_2$ ), 3.37 (*d*, 1 H,  $J$  = 3.5 Hz,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 7.09 (*t*, 1 H,  $^3J$  = 7.3 Hz,  $C_{Ph}H(para)$ ), 7.32 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2 x  $C_{Ph}H(meta)$ ), 7.60 (*d*, 2 H,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 9.50 (*br s*, 1 H,  $NHPh$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 15.9 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 19.7 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 30.7 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 60.4 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 119.4 (2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 123.9 ( $C_{Ph}H(para)$ ), 128.9 (2 x  $C_{Ph}H(meta)$ ), 137.7 ( $C_{Ph}(ipso)$ ), 172.6 ( $CONHPh$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3296w, br, 3283w, br, 2959m, 2930w, 2870w, 1663s, 1599s, 1518s, 1498s, 1466w, 1439s, 1387w, 1369w, 1312m, 1246w, 1175w, 1078w, 986w, 899w, 874w, 837w, 750s, 690s, 619w.

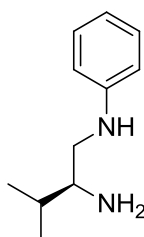
MS (EI, 70 eV, ca. 50 °C)  $m/z$  (%): 192 (3.8), 132 (3.0), 94 (3.9), 93 (15.4), 77 (3.9), 73 (4.1), 72 (100,  $M^+$ ), 55 (11.8).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 68.43 (68.72), H: 8.29 (8.39), N: 14.76 (14.57).

$[a]_D^{20}$ : -67.3 ( $c$  = 0.60,  $CH_2Cl_2$ ).

### (S)-3-Methyl-*N*'-phenylbutan-1,2-diamin (188a)

Nach AAV 5 wurde das (S)-2-Amino-3-methyl-*N*-phenylbutanamid (**187a**) (3.14 g, 16.3 mmol) in THF (20 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu der kalten Reaktionslösung wurde eine 1 M  $BH_3 \cdot THF$  Lösung (49.0 ml, 49.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss erhitzt und für ca. 20 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde danach wieder auf RT abgekühlt und nochmals eine 1 M  $BH_3 \cdot THF$  Lösung (8.2 ml, 8.2 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nochmals unter Rückfluss über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, es wurde auf 0 °C gekühlt und mit 6 N HCl-Lösung (25 ml) gequenchet. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand mit 50%iger NaOH-Lösung (100 ml) versetzt und mit Diethylether (150 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Diethylether (2 x 100 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $MgSO_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb das (S)-3-Methyl-*N*'-phenylbutan-1,2-diamin (**188a**) (2.79 g, 15.6 mmol, 96%) als farbloses Öl zurück.



$C_{11}H_{18}N_2$  (178.28 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.98 (t, 6 H,  $^3J$  = 7.4 Hz, 2 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.23 (br s, 2 H,  $NH_2$ ), 1.69 (m, 1 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 2.75 ( $m_c$ , 1 H,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 2.84 (dd, 1 H,  $^3J$  = 11.6 Hz,  $J$  = 9.4 Hz,  $NHCHH$ ), 3.24 (dd, 1 H,  $^3J$  = 11.6 Hz,  $J$  = 3.2 Hz,  $NHCHH$ ), 4.18 (br s, 1 H,  $NHPh$ ), 6.64 (d, 2 H,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 7.09 (t, 1 H,  $^3J$  = 7.3 Hz,  $C_{Ph}H(para)$ ), 7.18 (t, 2 H,  $^3J$  = 7.3 Hz, 2 x  $C_{Ph}H(meta)$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 17.7 (1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 19.3 (1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 32.5 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 48.0 ( $NHCH_2$ ), 56.0 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 112.9 (2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 117.2 ( $C_{Ph}H(para)$ ), 129.1 (2 x  $C_{Ph}H(meta)$ ), 148.6 ( $C_{Ph}(ipso)$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3362w, br, 3306w, br, 3049w, 3024w, 2959s, 2872w, 1742w, 1603s, 1506s, 1465m, 1367w, 1319m, 1258w, 1090w, 870w, 750m, 694m.

MS (EI, 70 eV, RT)  $m/z$  (%): 178 (6.9), 118 (7.0), 108 (5.7), 107 (76.7), 106 (34.0), 77 (12.9), 72 (100,  $M^+$ ), 55 (23.1).

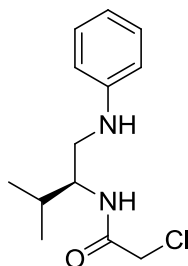
HRMS (ESI,  $m/z$ ) für  $[C_{11}H_{18}N_2+H]^+$  berechnet: 179.1543; gefunden: 179.1546.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 72.50 (74.11), H: 10.39 (10.18), N: 15.23 (15.71).

$[a]_D^{20}$ : +33.7 ( $c$  = 0.73,  $CH_2Cl_2$ ).

### (S)-2-Chlor-N-(3-methyl-1-(phenylamino)butan-2-yl)acetamid (**194**)<sup>[8]</sup>

Das (S)-3-Methyl-N'-phenylbutan-1,2-diamin (**188a**) (1.0 g, 5.6 mmol) wurde in THF (6 ml) gelöst. Dazu wurde 4-Nitrophenyl-2-chloracetat (**193**) (1.21 g, 5.6 mmol) zugegeben und mit THF (2 ml) nachgespült. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für ca. 20 h bei RT gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand in Ethylacetat (100 ml) gelöst. Diese Lösung wurde nun so lange mit ges.  $Na_2CO_3$ -Lösung (x mal 50 ml) extrahiert, bis die organische und wässrige Phase farblos waren. Die organische Phase wurden danach über  $MgSO_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb das (S)-2-Chlor-N-(3-methyl-1-(phenylamino)butan-2-yl)acetamid (**194**) (1.35 g, 5.3 mmol, 94%) als leicht gelblicher Feststoff zurück.



$C_{13}H_{19}N_2OCl$  (254.76 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.00 (t, 6 H,  $^3J$  = 6.9 Hz,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.96 (m, 1 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 3.18 (dd, 1 H,  $^3J$  = 12.6 Hz,  $J$  = 8.6 Hz,  $NHCHH$ ), 3.31 (dd, 1 H,  $^3J$  = 12.4 Hz,  $J$  = 4.3 Hz,  $NHCHH$ ), 4.05 ( $m_c$ , 4 H, 1 x  $CHCH(CH_3)_2$ , 1 x  $NHPh$ , 2 x  $CH_2Cl$ ), 6.53 (br d, 1 H,  $J$  = 8.1 Hz,  $NHCO$ ), 6.61 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 7.09 (tt, 1 H,  $^3J$  = 7.3 Hz,  $^4J$  = 1.0 Hz,  $C_{Ph}H(para)$ ), 7.18 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $C_{Ph}H(meta)$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 17.9 (1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 19.5 (1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 30.1 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 42.8 ( $COCH_2Cl$ ), 46.6 ( $NHCH_2$ ), 54.9 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 112.8 (2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 117.7 ( $C_{Ph}H(para)$ ), 129.3 (2 x  $C_{Ph}H(meta)$ ), 148.0 ( $C_{Ph}(ipso)$ ), 166.6 (C=O).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3414w, 3310m, br, 3207w, 3057w, 2961m, 2932w, 2872w, 1740w, 1647s, 1599s, 1541s, 1510s, 1460w, 1367w, 1331m, 1300w, 1259m, 1236w, 1173w, 1146w, 1078w, 1030w, 982w, 928w, 891w, 862w, 746s, 690s.



**MS** (EI, 70 eV, ca. 200 °C)  $m/z$  (%): 254 (8.7), 161 (6.3), 146 (4.4), 107 (8.0), 106 (100,  $M^+$ ), 77 (6.5).

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 61.36 (61.29), H: 7.71 (7.52), N: 10.85 (11.00).

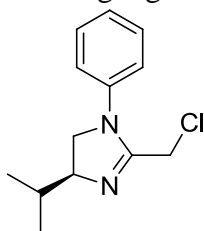
$[a]_D^{20}$ : -3.0 ( $c = 1.03$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Smp**: 75.1 °C.

**DC**:  $R_f = 0.33$  (Cyclohexan : Ethylacetat = 2 : 1).

### (*S*)-2-(Chloromethyl)-4-isopropyl-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**189**)<sup>[8,9]</sup>

Das (*S*)-2-Chlor-*N*-(3-methyl-1-(phenylamino)butan-2-yl)acetamid (**194**) (0.92 g, 3.61 mmol) wurde in einer PPE-Lösung in  $\text{CHCl}_3$  (**199**) (23 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss für ca. 20 h gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, es wurde direkt mit Wasser extrahiert (5 x 25 ml). Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung basisch gestellt und anschließend mit  $\text{CHCl}_3$  (3 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden danach nochmals mit Wasser (30 ml) extrahiert, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb das (*S*)-2-(Chlormethyl)-4-isopropyl-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**189**) (0.59 g, 2.5 mmol, 69%) als leicht gelbliches Öl zurück. Da diese Verbindung nicht sehr stabil war, wurde dieses Öl ohne weitere Reinigung direkt im nächsten Schritt eingesetzt.

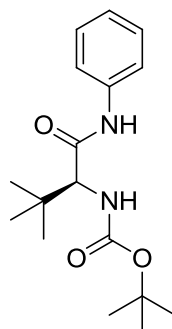


$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$  (236.74 g/mol):

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta = 0.91$  (*d*, 3 H,  $^3J = 6.8$  Hz, 1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.00 (*d*, 3 H,  $^3J = 6.8$  Hz, 1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.78 (*m*, 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.18 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{NCH}$ ), 3.86 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.17 (*s*, 2 H,  $\text{CCH}_2\text{Cl}$ ), 7.16 (*m<sub>c</sub>*, 3 H, 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\textit{ortho})$ , 1 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\textit{para})$ ), 7.35 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\textit{meta})$ ).

### (*S*)-*tert*-Butyl-3,3-dimethyl-1-oxo-1-(phenylamino)butan-2-ylcarbammat (**186e**)

Nach **AAV 3** wurde Boc-*L-tert*-Leucin (2.0 g, 8.65 mmol) in Dichlormethan (17 ml) gelöst und TBTU (2.78 g, 8.65 mmol) mit Dichlormethan (13 ml) dazu gegeben. Danach wurde DIPEA (9.0 ml, 51.9 mmol) und zuletzt Anilin (0.79 ml, 8.65 mmol) zugegeben. Zu Beginn war es eine leichte weisse Suspension, welche zu einer klaren farblosen Lösung wurde. Diese Lösung wurde für ca. 20 h bei RT gerührt. Die leicht gelbliche Reaktionslösung wurde mit Wasser (100 ml) und Dichlormethan (100 ml) versetzt und extrahiert. Die organische Phase wurde mit 1 M -HCl-Lösung (3 x 100 ml) extrahiert, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (L = 23 cm,  $\varnothing = 4$  cm, Hexan : Ethylacetat 8 : 2) gereinigt, um (*S*)-*tert*-Butyl-3,3-dimethyl-1-oxo-1-(phenylamino)butan-2-ylcarbammat (**186e**) (2.24 g, 7.31 mmol, 84%) als weissen Feststoff zu erhalten.



$C_{17}H_{26}N_2O_3$  (306.40 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.08 (s, 9 H,  $CHC(CH_3)_3$ ), 1.43 (s, 9 H,  $CO_2C(CH_3)_3$ ), 4.00 (br d, 1 H,  $^3J$  = 9.2 Hz,  $CHC(CH_3)_3$ ), 5.37 (br d, 1 H,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $NHCO_2$ ), 7.09 (t, 1 H,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $C_{Ph}H(para)$ ), 7.29 (t, 2 H,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2 x  $C_{Ph}H(meta)$ ), 7.47 (d, 2 H,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 7.71 (br s, 1 H,  $CONHPh$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 26.8 (3 x  $CHC(CH_3)_3$ ), 28.5 (3 x  $CO_2C(CH_3)_3$ ), 34.8 ( $CHC(CH_3)_3$ ), 63.2 ( $CHC(CH_3)_3$ ), 80.1 ( $CO_2C(CH_3)_3$ ), 120.3 (2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 124.4 ( $C_{Ph}H(para)$ ), 128.9 (2 x  $C_{Ph}H(meta)$ ), 137.6 ( $C_{Ph}(ipso)$ ), 156.5 ( $CO_2C(CH_3)_3$ ), 170.1 ( $CONHPh$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3329w, 3298m, br, 2962m, 2872w, 1686m, 1657s, 1599m, 1520s, 1439w, 1394w, 1366s, 1300w, 1246s, 1167s, 1063m, 1009w, 976w, 908w, 868w, 748s, 685s.

MS (EI, 70 eV, ca. 200 °C)  $m/z$  (%): 306 (4.3), 233 (10.1), 194 (23.6), 186 (25.7), 176 (12.2), 131 (7.3), 130 (85.2), 120 (7.3), 94 (10.7), 93 (67.4), 92 (5.3), 87 (5.6), 86 (100,  $M^+$ ), 77 (8.4), 69 (7.3), 57 (95.9), 41 (18.1).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 66.79 (66.64), H: 8.51 (8.55), N: 9.13 (9.14).

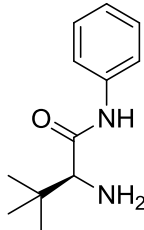
$[a]_D^{20}$ : -14.6 (c = 0.54,  $CH_2Cl_2$ ).

Smp: 135.1 °C.

DC:  $R_f$  = 0.20 (Hexan : Ethylacetat = 8 : 2).

## (S)-2-Amino-3,3-dimethyl-N-phenylbutanamid (187e)

Nach AAV 4 wurde (S)-tert-Butyl-3,3-dimethyl-1-oxo-1-(phenylamino)butan-2-ylcarbamat (186e) (0.69 g, 2.26 mmol) in Dichlormethan (8 ml) gelöst und mit Trifluoressigsäure (2.52 ml, 33.9 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 2 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am HV abgezogen und der Rückstand in Dichlormethan (100 ml) gelöst und mit ges.  $Na_2CO_3$ -Lösung (4 x 50 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über  $MgSO_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb das (S)-2-Amino-3,3-dimethyl-N-phenylbutanamid (187e) (0.46 g, 2.24 mmol, 99%) als farbloses Öl zurück.



$C_{12}H_{18}N_2O$  (206.28 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.06 (s, 9 H,  $CHC(CH_3)_3$ ), 1.61 (s, 2 H,  $NH_2$ ), 3.26 (s, 1 H,  $CHC(CH_3)_3$ ), 7.09 (t, 1 H,  $^3J$  = 7.3 Hz,  $C_{Ph}H(para)$ ), 7.32 (m, 2 H, 2 x  $C_{Ph}H(meta)$ ), 7.57 (d, 2 H,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 9.01 (br s, 1 H,  $NHPh$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 26.9 (3 x  $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.6 ( $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ), 64.9 ( $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ), 119.7 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{ortho})$ ), 124.1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{para})$ ), 129.1 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{meta})$ ), 137.8 ( $\text{C}_{\text{Ph}}(\text{ipso})$ ), 171.9 ( $\text{CONHPh}$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3306m, br, 3059w, 2957m, 2908w, 2868w, 1663s, 1599s, 1521s, 1441s, 1394w, 1367w, 1308m, 1252w, 1173w, 1080w, 974w, 926w, 899w, 839w, 754s, 694s, 665w.

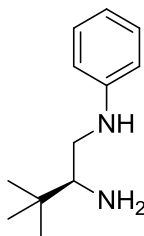
MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 413 (9.8), 394 (5.7), 360 (6.0), 208 (14.8), 207 (100,  $\text{M}^+$ ), 206 (7.1), 149 (5.4), 94 (5.4), 87 (5.6), 86 (96.2).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 69.09 (69.87), H: 8.96 (8.79), N: 12.50 (13.58).

$[\alpha]_D^{20}$ : -38.7 ( $c$  = 0.70,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

### (S)-3,3-Dimethyl-*N*'-phenylbutan-1,2-diamin (**188e**)

Nach AAV 5 wurde das (S)-2-Amino-3,3-dimethyl-*N*-phenylbutanamid (**187e**) (1.18 g, 5.70 mmol) wurde in THF (10 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu der kalten Reaktionslösung wurde eine 1 M  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  Lösung (17.1 ml, 17.1 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss erhitzt und für ca. 20 h gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, es wurde auf 0 °C gekühlt und mit 6 N HCl-Lösung (6 ml) gequenchet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand mit 50%iger NaOH-Lösung (ca. 25 ml) versetzt, mit Wasser (ca. 75 ml) verdünnt und mit Diethylether (100 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Diethylether (2 x 100 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb das (S)-3,3-Dimethyl-*N*'-phenylbutan-1,2-diamin (**188e**) (0.98 g, 5.11 mmol, 90%) als farbloses Öl zurück.



$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2$  (192.30 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.96 (s, 9 H,  $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.43 (br s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 2.65 ( $m_c$ , 2 H, 1 x  $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ , 1 x  $\text{CH}_2\text{NHPh}$ ), 2.84 (dd, 1 H,  $^3J$  = 11.1 Hz,  $J$  = 2.0 Hz, 1 x  $\text{CH}_2\text{NHPh}$ ), 4.27 (br s, 1 H,  $\text{NHPh}$ ), 6.64 ( $m_c$ , 2 H,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{ortho})$ ), 7.09 (tt, 1 H,  $^3J$  = 7.3 Hz,  $^4J$  = 1.0 Hz,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{para})$ ), 7.18 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{meta})$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 26.2 (3 x  $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.9 ( $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ), 45.6 ( $\text{NHCH}_2$ ), 59.7 ( $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ), 113.1 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{ortho})$ ), 117.3 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{para})$ ), 129.2 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{meta})$ ), 148.8 ( $\text{C}_{\text{Ph}}(\text{ipso})$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3348m, 3300w, 2953s, 2903w, 2864w, 2837w, 1601s, 1589s, 1524s, 1495s, 1472m, 1443w, 1385w, 1356w, 1327w, 1310w, 1258m, 1215w, 1182m, 1105m, 1049w, 983w, 959m, 883m, 868m, 795w, 744s, 690s.

MS (EI, 70 eV, RT)  $m/z$  (%): 192 (5.2), 135 (6.1), 118 (12.5), 108 (5.5), 107 (73.3), 106 (28.6), 93 (5.0), 87 (5.4), 86 (100,  $\text{M}^+$ ), 77 (10.2), 69 (14.9), 41 (7.9).

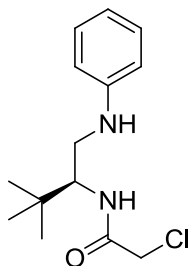
HRMS (ESI,  $m/z$ ) für  $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2 + \text{H}]^+$  berechnet: 193.1699; gefunden: 193.1701.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 74.30 (74.95), H: 10.62 (10.48), N: 13.98 (14.57).

$[\alpha]_D^{20}$ : +22.6 ( $c$  = 0.50,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

### (*S*)-2-Chlor-*N*-(3,3-dimethyl-1-(phenylamino)butan-2-yl)acetamid (**195**)<sup>[8]</sup>

Das (*S*)-3,3-Dimethyl-*N*'-phenylbutan-1,2-diamin (**188e**) (0.98 g, 5.11 mmol) wurde in THF (10 ml) gelöst. Dazu wurde in Portionen 4-Nitrophenyl-2-chloracetat (**193**) (1.10 g, 5.11 mmol) zugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für ca. 20 h bei RT gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand in Ethylacetat (100 ml) gelöst. Diese Lösung wurde nun so lange mit ges. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (x mal 50 ml) extrahiert, bis die organische und wässrige Phase farblos waren. Die organische Phase wurde danach über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb das (*S*)-2-Chlor-*N*-(3,3-dimethyl-1-(phenylamino)butan-2-yl)acetamid (**195**) (1.28 g, 4.76 mmol, 93%) als leicht gelblicher Feststoff zurück.



C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>OCl (268.78 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.03 (s, 9 H, CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.06 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 12.0 Hz, J = 10.8 Hz, NHCHH), 3.43 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 12.0 Hz, J = 3.0 Hz, NHCHH), 3.92 (br s, 1 H, NHPh), 4.03 (m<sub>c</sub>, 3 H, 1 x CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 2 x CH<sub>2</sub>Cl), 6.54 (br d, 1 H, J = 10.0 Hz, NHCO), 6.57 (dd, 2 H, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, 2 x C<sub>Ph</sub>H(*ortho*)), 6.70 (tt, 1 H, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, C<sub>Ph</sub>H(*para*)), 7.17 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2 x C<sub>Ph</sub>H(*meta*)).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 26.6 (3 x C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.8 (CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 42.8 (COCH<sub>2</sub>Cl), 45.2 (NHCH<sub>2</sub>), 58.1 (CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 112.6 (2 x C<sub>Ph</sub>H(*ortho*)), 117.5 (C<sub>Ph</sub>H(*para*)), 129.2 (2 x C<sub>Ph</sub>H(*meta*)), 148.2 (C<sub>Ph</sub>(*ipso*)), 166.7 (C=O).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3273w, br, 3057w, 2961m, 2872w, 1653s, 1599m, 1560m, 1504m, 1472w, 1367w, 1319w, 1238m, 1184w, 928w, 785w, 744s, 687s.

MS (EI, 70 eV, ca. 150 °C) *m/z* (%): 268 (9.0), 175 (5.7), 160 (5.8), 107 (7.8), 106 (100, M<sup>+</sup>), 77 (7.0).

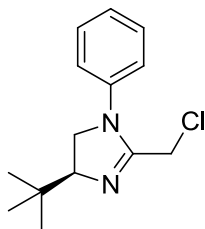
EA [gefunden (berechnet)]: C: 62.69 (62.56), H: 7.68 (7.87), N: 10.27 (10.42).

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -1.9 (c = 0.59, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

DC: *R*<sub>f</sub> = 0.32 (Cyclohexan : Ethylacetat = 2 : 1).

### (*S*)-4-*tert*-Butyl-2-(chlormethyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (**190**)<sup>[8,9]</sup>

Das (*S*)-2-Chlor-*N*-(3,3-dimethyl-1-(phenylamino)butan-2-yl)acetamid (**195**) (380 mg, 1.41 mmol) wurde in einer PPE-Lösung in CHCl<sub>3</sub> (**199**) (15 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss für ca. 20 h gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, es wurde direkt mit Wasser extrahiert (5 x 30 ml). Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit ges. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung basisch gestellt und anschließend mit CHCl<sub>3</sub> (3 x 100 ml, 1 x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb das (*S*)-4-*tert*-Butyl-2-(chlormethyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (**200**) (329 mg, 1.31 mmol, 92%) als leicht gelbliches Öl zurück. Da diese Verbindung nicht sehr stabil war, wurde dieses Öl ohne weitere Reinigung direkt im nächsten Schritt eingesetzt.



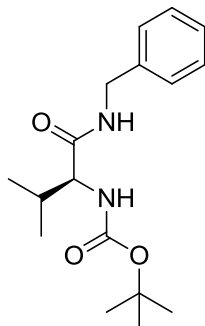
$C_{14}H_{19}N_2Cl$  (250.77 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.96 (s, 9 H,  $CHC(CH_3)_3$ ), 3.67 ( $m_c$ , 1 H,  $CHC(CH_3)_3$ ), 3.86 ( $m_c$ , 2 H,  $NCH_2$ ), 4.16 ( $m_c$ , 2 H,  $CCH_2Cl$ ), 7.18 ( $m_c$ , 3 H, 2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ , 1 x  $C_{Ph}H(para)$ ), 7.37 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Ph}H(meta)$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 25.8 (3 x  $C(CH_3)_3$ ), 34.1 ( $CHC(CH_3)_3$ ), 36.8 ( $NHCH_2$ ), 53.9 ( $CCH_2Cl$ ), 73.0 ( $CHC(CH_3)_3$ ), 122.9 (2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 125.2 ( $C_{Ph}H(para)$ ), 129.5 (2 x  $C_{Ph}H(meta)$ ), 140.8 ( $C_{Ph}(ipso)$ ), 158.9 ( $NC=N$ ).

### (S)-tert-Butyl-1-(benzylamino)-3-methyl-1-oxobutan-2-ylcarbamate (186d)

Nach AAV 3 wurde Boc-L-Valin (3.0 g, 13.8 mmol) in Dichlormethan (15 ml) gelöst und TBTU (4.43 g, 13.8 mmol) mit Dichlormethan (15 ml) dazu gegeben. Danach wurde DIPEA (14.1 ml, 82.8 mmol) und zuletzt Benzylamin (1.51 ml, 13.8 mmol) zugegeben. Nach rühren für ca. 20 h und anschließender Aufarbeitung wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie (L = 23 cm,  $\varnothing$  = 5 cm, Hexan : Ethylacetat = 10 : 1 bis 7 : 3) gereinigt. Somit wurde das (S)-tert-Butyl-1-(benzylamino)-3-methyl-1-oxobutan-2-ylcarbamate (**186d**) (3.86 g, 12.6 mmol, 91%) als weisser Feststoff erhalten.



$C_{17}H_{26}N_2O_3$  (306.40 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.91 (d, 3 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 0.95 (d, 3 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.41 (s, 9 H,  $CO_2C(CH_3)_3$ ), 2.15 ( $m_c$ , 1 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 3.92 (dd, 1 H,  $^3J$  = 8.8 Hz,  $^3J$  = 6.3 Hz,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 4.44 ( $m_c$ , 2 H,  $NHCH_2Ph$ ), 5.08 (br d, 1 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $NHCO_2$ ), 6.40 (br s, 1 H,  $NHCOCH$ ), 7.26 (m, 3 H, 1 x  $C_{Ph}H(para)$ , 2 x  $C_{Ph}H(meta)$ ), 7.31 (m, 2 H,  $C_{Ph}H(ortho)$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 18.0 (1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 19.5 (1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 28.4 (3 x  $CO_2C(CH_3)_3$ ), 30.8 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 43.6 ( $PhCH_2NH$ ), 60.3 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 80.1 ( $CO_2C(CH_3)_3$ ), 127.6 ( $C_{Ph}H(para)$ ), 127.8 (2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 128.8 (2 x  $C_{Ph}H(meta)$ ), 138.1 ( $C_{Ph}(ipso)$ ), 156.1 ( $CO_2C(CH_3)_3$ ), 171.7 ( $CONHCH_2Ph$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3308s, br, 3065w, 2961m, 2932w, 2868w, 1744w, 1686m, 1645s, 1521s, 1454m, 1389w, 1366w, 1342w, 1294m, 1244s, 1223m, 1163s, 1043w, 1018m, 926w, 876w, 849w, 744m, 716m, 692s.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 613 (11.1), 308 (13.5), 307 (65.0), 252 (16.0), 251 (100,  $M^+$ ), 208 (12.2), 207 (72.8), 116 (13.1), 108 (12.3), 106 (17.3), 91 (29.4), 72 (31.0), 57 (21.3).

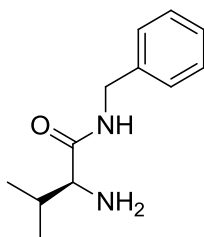
EA [gefunden (berechnet)]: C: 66.67 (66.64), H: 8.40 (8.55), N: 9.04 (9.14).

$[\alpha]_D^{20}$ : -5.2 ( $c = 0.49$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

DC:  $R_f = 0.26$  (Hexan : Ethylacetat = 7 : 3).

### (S)-2-Amino-N-benzyl-3-methylbutanamid (187d)

Nach **AAV 4** wurde das (S)-tert-Butyl-1-(benzylamino)-3-methyl-1-oxobutan-2-ylcarbamate (**186d**) (2.08 g, 6.81 mmol) in Dichlormethan (22 ml) gelöst und mit Trifluoressigsäure (7.6 ml, 102.1 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 20 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am HV abgezogen und der Rückstand in Dichlormethan (250 ml) gelöst und mit ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (3 x 100 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb das (S)-2-Amino-N-benzyl-3-methylbutanamid (**187d**) (1.31 g, 6.35 mmol, 93%) als farbloses Öl zurück.



$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  (206.29 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 0.80$  (d, 3 H,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.96 (d, 3 H,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.27 (s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 2.45 (sept. d, 1 H,  $^3J = 7.1$  Hz,  $J = 3.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.24 (d, 1 H,  $J = 3.8$  Hz,  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.42 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{NHCH}_2\text{Ph}$ ), 7.24 (m, 3 H, 1 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{para})$ , 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{meta})$ ), 7.30 (m, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{ortho})$ ), 7.67 (br s, 1 H,  $\text{NHPh}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 16.1$  (1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.8 (1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.9 ( $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 43.1 ( $\text{NHCH}_2\text{Ph}$ ), 60.2 ( $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 127.4 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{para})$ ), 127.8 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{ortho})$ ), 128.7 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{meta})$ ), 138.7 ( $\text{C}_{\text{Ph}}(\text{ipso})$ ), 174.4 ( $\text{CONHPh}$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3335w, 3285m, br, 3067w, 3030w, 2957w, 2926w, 2870w, 1746w, 1664m, 1639s, 1541s, 1489m, 1452m, 1431w, 1385m, 1342s, 1315m, 1298w, 1258w, 1219m, 1159w, 1122w, 1065w, 1032w, 918w, 812w, 737m, 713m, 692s, 619m.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 413 (5.2), 360 (5.6), 208 (14.6), 207 (100,  $\text{M}^+$ ), 91 (17.4), 72 (56.0).

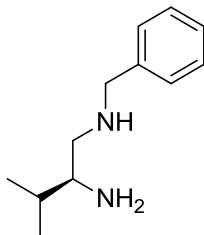
$[\alpha]_D^{20}$ : -17.5 ( $c = 0.49$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

### (S)-N'-Benzyl-3-methylbutan-1,2-diamin (188d)

Nach **AAV 5** wurde das (S)-2-Amino-N-benzyl-3-methylbutanamid (**187d**) (2.39 g, 11.6 mmol) in THF (10 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu der kalten Reaktionslösung wurde eine 1 M  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  Lösung (34.8 ml, 34.8 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss erhitzt und für ca. 20 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde danach auf RT abgekühlt und nochmals eine 1 M  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  Lösung (10.0 ml, 10.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nochmals unter Rückfluss für ca. 24 h gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, es wurde auf 0 °C gekühlt und mit 6 N HCl-Lösung (3 ml) gequenchet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand mit 50%iger NaOH Lösung (ca. 10 ml) versetzt und mit Wasser (100 ml) verdünnt und mit Diethylether (100 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Diethylether (2 x 100 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als



Rückstand blieb ein gelbes Öl zurück, welches durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. Dabei erhielt man das (*S*)-*N'*-Benzyl-3-methylbutan-1,2-diamin (**188d**) (1.37 g, 7.12 mmol, 61%) als farbloses Öl.



$C_{12}H_{20}N_2$  (192.30 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.89 (*t*, 6 H,  $^3J$  = 6.4 Hz,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.31 (br *s*, 2 H,  $NH_2$ ), 1.57 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 2.39 (*dd*, 1 H,  $^3J$  = 11.4 Hz,  $J$  = 9.6 Hz,  $NHCHH$ ), 2.61 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 2.71 (*dd*, 1 H,  $^3J$  = 11.6 Hz,  $J$  = 3.2 Hz,  $NHCHH$ ), 3.79 (*q*, 2 H,  $J$  = 11.6 Hz,  $NHCH_2Ph$ ), 7.24 (*m*, 1 H,  $C_{Ph}H$ ), 7.32 (*m*, 4 H,  $C_{Ph}H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 17.9 (1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 19.5 (1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 32.5 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 53.8 ( $NHCH_2CHCH$ ), 54.3 ( $NHCH_2Ph$ ), 56.7 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 126.9 ( $C_{Ph}H(para)$ ), 128.2 (2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 128.5 (2 x  $C_{Ph}H(meta)$ ), 140.8 ( $C_{Ph}(ipso)$ ).

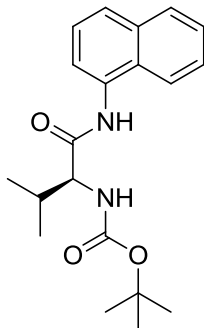
MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 449 (12.1), 327 (7.4), 326 (27.6), 325 (9.2), 324 (12.3), 307 (8.2), 281 (6.2), 204 (6.1), 203 (33.4), 194 (14.5), 193 (100,  $M^+$ ), 176 (5.4), 120 (26.7), 92 (5.7), 91 (65.3), 86 (5.4), 72 (25.8).

$[a]_D^{20}$ : +13.9 ( $c$  = 0.71,  $CH_2Cl_2$ ).

Sdp: 100-115 °C bei 0.1-0.2 mbar.

### (*S*)-*tert*-Butyl-3-methyl-1-(naphthalin-1-ylamino)-1-oxobutan-2-ylcarbamate (**186g**)

Nach AAV 3 wurde Boc-L-Valin (3.0 g, 13.8 mmol) in Dichlormethan (20 ml) gelöst und TBTU (4.43 g, 13.8 mmol) mit Dichlormethan (10 ml) dazu gegeben. Danach wurde DIPEA (14.1 ml, 82.8 mmol) und zuletzt 1-Naphthylamin (1.98 g, 13.8 mmol) zugegeben. Nach für ca. 20 h wurde nochmals TBTU (2.21 g, 6.9 mmol) und DIPEA (4.71 ml, 27.4 mmol) zugegeben und weitere 24 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde aufgearbeitet und der erhaltene Rückstand durch Säulenchromatographie ( $L$  = 22 cm,  $\varnothing$  = 5 cm, Hexan : Ethylacetat 7 : 3) gereinigt. Somit wurde (*S*)-*tert*-Butyl-3-methyl-1-(naphthalin-1-ylamino)-1-oxobutan-2-ylcarbamate (**186g**) (3.0 g, 8.75 mmol, 63%) als weissen Feststoff erhalten.



$C_{20}H_{26}N_2O_3$  (342.44 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.06 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.11 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.48 (*s*, 9 H,  $CO_2C(CH_3)_3$ ), 2.38 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 4.18 (*t*, 1 H,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $NHCHCH(CH_3)_2$ ), 5.22 (br *d*, 1 H,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $NHCHCH(CH_3)_2$ ), 7.44 (*t*, 1 H,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $C_{Naphthyl}H$ ), 7.48 (*m*, 2 H,  $C_{Naphthyl}H$ ), 7.67 (*d*, 1 H,  $^3J$  = 8.3 Hz,  $C_{Naphthyl}H$ ),

7.84 (*m*, 1 H,  $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 7.91 (*d*, 2 H,  $^3J = 7.6$  Hz,  $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 8.49 (*br s*, 1 H,  $\text{CONHNaphthyl}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 18.1$  (1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.6 (1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.3 (3 x  $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.1 ( $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 61.1 ( $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 80.5 ( $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ ), 120.7 ( $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 120.9 ( $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 125.6 ( $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 125.8 ( $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 125.9 ( $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 126.3 ( $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 127.1 ( $C_{\text{Naphthyl}}$ ), 128.6 ( $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 132.0 ( $C_{\text{Naphthyl}}$ ), 134.0 ( $C_{\text{Naphthyl}}$ ), 156.4 ( $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 170.6 ( $\text{C}=\text{ONHNaphthyl}$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3308m, 2964w, 2932w, 2870w, 1686m, 1653s, 1520s, 1502s, 1454w, 1387m, 1366m, 1344w, 1292w, 1167s, 1047w, 1018w, 930w, 876w, 851w, 789m, 768m, 743m, 698s.

MS (EI, 70 eV, ca. 200 °C)  $m/z$  (%): 342 (16.0), 286 (10.0), 269 (5.8), 144 (13.8), 143 (100,  $M^+$ ), 116 (14.9), 115 (7.9), 72 (21.9), 57 (16.3).

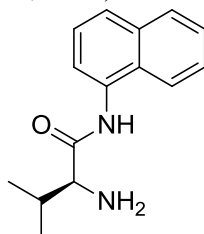
EA [gefunden (berechnet)]: C: 69.67 (70.15), H: 7.73 (7.65), N: 8.21 (8.18).

$[a]_D^{20}$ :  $-26.4$  ( $c = 0.58$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

DC:  $R_f = 0.39$  (Hexan : Ethylacetat = 7 : 3).

### (*S*)-2-Amino-3-methyl-*N*-(naphthalin-1-yl)butanamid (187g)

Nach AAV 4 wurde das (*S*)-*tert*-Butyl-3-methyl-1-(naphthalin-1-ylamino)-1-oxobutan-2-ylcarbammat (186g) (2.95 g, 8.62 mmol) in Dichlormethan (35 ml) gelöst und mit Trifluoressigsäure (10.9 ml, 147.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 17 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am HV abgezogen und der Rückstand in Dichlormethan (100 ml) gelöst und mit ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (3 x 100 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb (*S*)-2-Amino-3-methyl-*N*-(naphthalin-1-yl)-butanamid (187g) (1.97 g, 8.11 mmol, 94%) als leicht gelblicher Feststoff zurück.



$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  (242.32 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 0.95$  (*d*, 3 H,  $^3J = 6.8$  Hz, 1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.11 (*d*, 3 H,  $^3J = 7.0$  Hz, 1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.64 (*s*, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 2.55 (*sept. d*, 1 H,  $^3J = 7.0$  Hz,  $J = 3.5$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.54 (*d*, 1 H,  $J = 3.5$  Hz,  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.52 (*m*, 3 H,  $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 7.64 (*d*, 1 H,  $^3J = 8.3$  Hz,  $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 7.87 (*dd*, 1 H,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz,  $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 7.92 (*d*, 1 H,  $^3J = 8.1$  Hz,  $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 8.27 (*dd*, 1 H,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 0.8$  Hz,  $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 10.3 (*br s*, 1 H,  $\text{CONHNaphthyl}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 16.0$  (1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.8 (1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.8 ( $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 60.7 ( $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 118.2 ( $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 120.3 ( $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 124.6 ( $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 125.8 ( $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 125.9 ( $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 126.0 ( $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 126.2 ( $C_{\text{Naphthyl}}$ ), 128.7 ( $C_{\text{Naphthyl}}H$ ), 132.4 ( $C_{\text{Naphthyl}}$ ), 134.0 ( $C_{\text{Naphthyl}}$ ), 172.6 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3242m, br, 3047w, 2957m, 2932w, 2901w, 2870w, 1680w, 1647s, 1597w, 1528s, 1499s, 1464w, 1435w, 1391m, 1366w, 1342w, 1267w, 1244w, 1200m, 1161m, 1084w, 989w, 924w, 901w, 866w, 849w, 793s, 768s, 716s, 689s.

MS (EI, 70 eV, ca. 200 °C)  $m/z$  (%): 242 (7.8), 144 (7.2), 143 (47.1), 115 (10.1), 72 (100,  $M^+$ ), 55 (12.1).

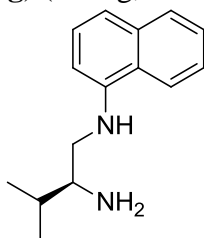


**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 73.50 (74.35), H: 7.47 (7.49), N: 11.45 (11.56).

$[\alpha]_D^{20}$ : -17.1 ( $c = 0.53$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

### (*S*)-3-Methyl-*N'*-(naphthalin-1-yl)butan-1,2-diamin (**188g**)

Nach **AAV 5** wurde das (*S*)-2-Amino-3-methyl-*N*-(naphthalin-1-yl)butanamid (**187g**) (1.97 g, 8.13 mmol) in THF (15 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu der kalten Reaktionslösung wurde eine 1 M  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung (25.0 ml, 25.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 6 h unter Rückfluss gerührt, bevor es ca. 66 h bei RT gerührt wurde. Nach ca. 72 h wurde nochmals eine 1 M  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung (12.0 ml, 12.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nochmals unter Rückfluss für ca. 15 h gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, es wurde auf 0 °C gekühlt und mit 6 N HCl-Lösung (20 ml) gequenchet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 50%iger NaOH Lösung (50 ml) versetzt und mit Wasser (100 ml) und Diethylether (150 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Diethylether (2 x 100 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb (*S*)-3-Methyl-*N'*-(naphthalin-1-yl)butan-1,2-diamin (**188g**) (1.60 g, 6.99 mmol, 86%) als braunes Öl zurück.



$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2$  (228.33 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 1.02$  (t, 6 H,  $^3J = 6.0$  Hz,  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.34 (br s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 1.75 (m, 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.94 (m, 2 H, 1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ , 1 x  $\text{NHCH}_2$ ), 3.39 (br d, 1 H,  $^3J = 10.4$  Hz, 1 x  $\text{NHCH}_2$ ), 5.11 (br s, 1 H,  $\text{NHNaphthyl}$ ), 6.60 (d, 1 H,  $^3J = 7.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{NaphthylH}}$ ), 7.23 (t, 1 H,  $^3J = 8.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{NaphthylH}}$ ), 7.34 (t, 1 H,  $^3J = 8.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{NaphthylH}}$ ), 7.43 (m, 2 H, 2 x  $\text{C}_{\text{NaphthylH}}$ ), 7.78 (m, 1 H,  $\text{C}_{\text{NaphthylH}}$ ), 7.88 (m, 1 H,  $\text{C}_{\text{NaphthylH}}$ ).

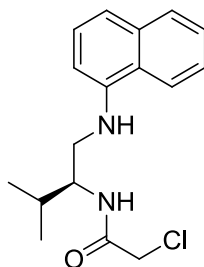
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta =$

**MS** (EI, 70 eV, ca. 50 °C)  $m/z$  (%): 228 (17.4), 158 (11.7), 157 (100,  $\text{M}^+$ ), 156 (23.5), 154 (8.9), 143 (5.8), 129 (9.6), 128 (8.8), 127 (8.6), 115 (7.0), 72 (55.2), 55 (8.9).

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 78.72 (78.90), H: 8.68 (8.83), N: 12.16 (12.27).

### (*S*)-2-Chlor-*N*-(3-methyl-1-(naphthalin-1-ylamino)butan-2-yl)acetamid (**284**)<sup>[8]</sup>

Das (*S*)-3-Methyl-*N'*-(naphthalin-1-yl)butan-1,2-diamin (**188g**) (1.54 g, 6.72 mmol) wurde in THF (10 ml) gelöst, es ergab eine braune Lösung. Dazu wurde 4-Nitrophenyl-2-chloracetat (**193**) (1.45 g, 6.72 mmol) zugegeben und mit THF (4 ml) nachgespült. Das braune Reaktionsgemisch wurde für ca. 16 h bei RT gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand in Ethylacetat (100 ml) gelöst. Diese Lösung wurde nun so lange mit ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (x mal 50 ml) extrahiert, bis die organische und wässrige Phase farblos waren. Die organische Phase wurde danach über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb (*S*)-2-Chlor-*N*-(3-methyl-1-(naphthalin-1-ylamino)butan-2-yl)acetamid (**284**) (1.3 g, 4.26 mmol, 63%) als brauner Feststoff zurück.



$C_{17}H_{21}N_2OCl$  (304.81 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.08 (dd, 6 H,  $^3J$  = 7.0 Hz,  $J$  = 4.2 Hz,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 2.07 (m, 1 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 3.28 (t, 1 H,  $^3J$  = 11.2 Hz,  $NHCHH$ ), 3.47 (dd, 1 H,  $^3J$  = 11.6 Hz,  $J$  = 3.2 Hz,  $NHCHH$ ), 4.12 ( $m_c$ , 2 H,  $CH_2Cl$ ), 4.26 ( $m_c$ , 1 H,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 5.10 (br s, 1 H,  $CH_2NH$ Naphthyl), 6.53 (d, 1 H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $C_{Naphthyl}H$ ), 6.69 (br d, 1 H,  $J$  = 9.2 Hz,  $NHCO$ ), 7.23 ( $m_c$ , 1 H,  $C_{Naphthyl}H$ ), 7.33 (t, 1 H,  $^3J$  = 8.0 Hz,  $C_{Naphthyl}H$ ), 7.43 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $C_{Naphthyl}H$ ), 7.78 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $C_{Naphthyl}H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 18.0 (1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 19.5 (1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 30.5 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 43.1 ( $CH_2Cl$ ), 47.8 ( $NHCH_2CHCH$ ), 55.1 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 103.4 ( $C_{Naphthyl}H$ ), 117.0 ( $C_{Naphthyl}H$ ), 120.3 ( $C_{Naphthyl}H$ ), 123.3 ( $C_{Naphthyl}$ ), 124.8 ( $C_{Naphthyl}H$ ), 125.8 ( $C_{Naphthyl}H$ ), 126.6 ( $C_{Naphthyl}H$ ), 128.4 ( $C_{Naphthyl}H$ ), 134.4 ( $C_{Naphthyl}$ ), 143.8 ( $C_{Naphthyl}$ ), 167.3 ( $C=O$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3410w, 3281s, br, 3057w, 2970w, 2937m, 2866w, 1637s, 1582m, 1528s, 1475m, 1406m, 1342w, 1261w, 1231s, 1146w, 1121w, 1068w, 1032w, 970w, 937w, 851w, 760s, 739w, 683m, 644w.

MS (EI, 70 eV, ca. 200 °C)  $m/z$  (%): 306 (6.1), 305 (3.6), 304 (18.4), 157 (11.1), 156 (100,  $M^+$ ), 155 (4.2), 154 (5.6), 129 (9.3), 128 (5.7), 127 (4.9).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 67.11 (66.99), H: 7.25 (6.94), N: 9.06 (9.19).

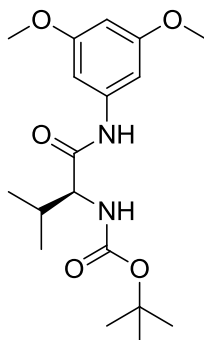
$[a]_D^{20}$ : +40.4 ( $c$  = 1.06,  $CH_2Cl_2$ ).

Smp: 113.3 °C.

DC:  $R_f$  = 0.36 (Cyclohexan : Ethylacetat = 1 : 1).

## (S)-tert-Butyl-1-(3,5-dimethoxyphenylamino)-3-methyl-1-oxobutan-2-ylcarbamate (186b)

Nach AAV 3 wurde Boc-L-Valin (3.0 g, 13.8 mmol) und TBTU (4.43 g, 13.8 mmol) in Dichlormethan (20 ml) gelöst. Danach wurde DIPEA (14.1 ml, 82.8 mmol) und zuletzt 3,5-Dimethoxyanilin (2.11 g, 13.8 mmol) zugegeben und mit Dichlormethan (10 ml) nachgespült. Die bräunliche Suspension wurde für ca. 72 h gerührt und anschließend aufgearbeitet. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (L = 22 cm, Ø = 5 cm, Cyclohexan : Ethylacetat 7 : 3) gereinigt. Somit wurde (S)-tert-Butyl-1-(3,5-dimethoxyphenylamino)-3-methyl-1-oxobutan-2-ylcarbamate (**186b**) (3.75 g, 10.6 mmol, 77%) als weisser Feststoff erhalten.



$C_{18}H_{28}N_2O_5$  (352.43 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.00 (d, 3 H,  $^3J$  = 7.1 Hz, 1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.02 (d, 3 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.45 (s, 9 H,  $CO_2C(CH_3)_3$ ), 2.17 ( $m_c$ , 1 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 3.73 (s, 6 H, 2 x  $OCH_3$ ), 4.04 (t, 1 H,  $^3J$  = 7.1 Hz,  $NHCHCH(CH_3)_2$ ), 5.22 (br d, 1 H,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $NHCHCH(CH_3)_2$ ), 6.16 (s, 1 H,  $C_{Ph}H(para)$ ), 6.72 (s, 2 H, 2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 8.35 (s, 1 H,  $CONHPh$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 18.2 (1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 19.4 (1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 28.3 (3 x  $CO_2C(CH_3)_3$ ), 30.6 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 55.3 (2 x  $OCH_3$ ), 61.1 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 80.3 ( $CO_2C(CH_3)_3$ ), 97.0 ( $C_{Ph}H(para)$ ), 97.8 (2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 139.3 ( $C_{Ph}(ipso)$ ), 160.8 (2 x  $C_{Ph}OCH_3$ , 1 x  $CO_2C(CH_3)_3$ ), 170.4 ( $CONHPh$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3279w, br, 3105w, 2964w, 2935w, 1744w, 1663s, 1618m, 1599m, 1558m, 1524m, 1454m, 1420w, 1391w, 1366w, 1294w, 1248m, 1227m, 1190m, 1150s, 1061w, 1043w, 1018w, 978w, 920w, 878w, 833m, 777w, 725w, 677m, 644m.

MS (EI, 70 eV, ca. 250 °C)  $m/z$  (%): 353 (6.4), 352 (31.1), 279 (17.2), 278 (5.4), 252 (7.9), 192 (8.7), 181 (5.2), 180 (17.3), 179 (9.6), 172 (7.2), 154 (23.5), 153 (93.0), 152 (7.1), 137 (9.0), 125 (7.2), 124 (8.2), 122 (5.2), 117 (6.2), 116 (72.4), 98 (8.0), 72 (100,  $M^+$ ), 57 (74.2), 55 (9.9), 41 (10.9).

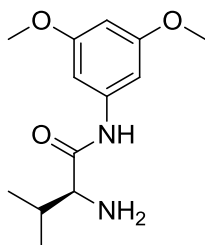
EA [gefunden (berechnet)]: C: 61.24 (61.35), H: 7.92 (8.01), N: 7.90 (7.95).

$[a]_D^{20}$ : -24.2 (c = 0.92,  $CH_2Cl_2$ ).

DC:  $R_f$  = 0.34 (Cyclohexan : Ethylacetat = 7 : 3).

### (S)-2-Amino-N-(3,5-dimethoxyphenyl)-3-methylbutanamid (187b)

Nach AAV 4 wurde (S)-tert-Butyl-1-(3,5-dimethoxyphenylamino)-3-methyl-1-oxobutan-2-ylcarbammat (186b) (3.70 g, 10.5 mmol) in Dichlormethan (35 ml) gelöst und mit Trifluoressigsäure (13.5 ml, 178.6 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 20 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am HV abgezogen und der Rückstand in Dichlormethan (150 ml) gelöst und mit ges.  $Na_2CO_3$ -Lösung (3 x 100 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über  $MgSO_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb das (S)-2-Amino-N-(3,5-dimethoxyphenyl)-3-methylbutanamid (187b) (3.32 g, quantitative Ausbeute) als weisser Feststoff zurück.

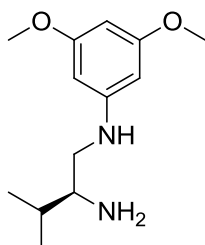


$C_{13}H_{20}N_2O_3$  (252.31 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.85 (d, 3 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.02 (d, 3 H,  $^3J$  = 7.1 Hz, 1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.47 (s, 2 H,  $NH_2$ ), 2.42 ( $m_c$ , 1 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 3.33 (d, 1 H,  $J$  = 3.8 Hz,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 3.77 (s, 6 H, 2 x  $OCH_3$ ), 6.21 (t, 1 H,  $^3J$  = 2.2 Hz,  $C_{Ph}H(para)$ ), 6.85 (d, 2 H,  $^3J$  = 2.2 Hz,  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 9.49 (br s, 1 H,  $NHPh$ ).

### (*S*)-*N'*-(3,5-Dimethoxyphenyl)-3-methylbutan-1,2-diamin (**188b**)

Nach **AAV 5** wurde (*S*)-2-Amino-*N*-(3,5-dimethoxyphenyl)-3-methylbutanamid (**187b**) (2.65 g, 10.5 mmol) in THF (15 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu der kalten Reaktionslösung wurde eine 1 M BH<sub>3</sub>\*THF-Lösung (31.5 ml, 31.5 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss erhitzt und für ca. 20 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde danach auf RT abgekühlt und nochmals eine 1 M BH<sub>3</sub>\*THF-Lösung (3.1 ml, 3.1 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss für weitere 24 h gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, es wurde auf 0 °C gekühlt und mit 6 N HCl-Lösung gequenchet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 50%iger NaOH-Lösung versetzt, mit Wasser (100 ml) verdünnt und mit Diethylether (3 x 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb (*S*)-*N'*-(3,5-dimethoxyphenyl)-3-methylbutan-1,2-diamin (**188b**) (2.53 g, quantitative Ausbeute) als gelb-braunes Öl zurück.



C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (238.33 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.95 (t, 6 H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.15 (br s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 1.66 (m, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.73 (m<sub>c</sub>, 1 H, CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.80 (m<sub>c</sub>, 1 H, NHCHH), 3.20 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 11.6 Hz, NHCHH), 3.75 (s, 6 H, 2 x OCH<sub>3</sub>), 4.24 (br s, 1 H, NHPh), 5.82 (d, 2 H, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, C<sub>Ph</sub>H(*ortho*)), 5.87 (t, 1 H, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, C<sub>Ph</sub>H(*para*)).

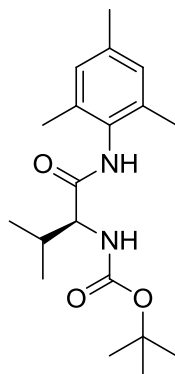
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 17.7 (1 x CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.2 (1 x CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.5 (CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 47.9 (CH<sub>2</sub>CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 55.0 (2 x OCH<sub>3</sub>), 56.0 (CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 89.6 (C<sub>Ph</sub>H(*para*)), 91.7 (2 x C<sub>Ph</sub>H(*ortho*)), 150.5 (C<sub>Ph</sub>(*ipso*)), 161.6 (2 x C<sub>Ph</sub>OCH<sub>3</sub>).

MS (EI, 70 eV, ca. 50 °C) *m/z* (%): 238 (14.1), 178 (7.9), 168 (12.3), 167 (100, M<sup>+</sup>), 166 (50.0), 138 (14.9), 72 (78.3), 55 (11.3).

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +24.9 (c = 1.13, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### (*S*)-*tert*-Butyl-1-(mesitylamino)-3-methyl-1-oxobutan-2-ylcarbamate (**186c**)

Nach **AAV 3** wurde Boc-L-Valin (3.0 g, 13.8 mmol) in Dichlormethan (20 ml) gelöst und TBTU (4.43 g, 13.8 mmol) mit Dichlormethan (10 ml) dazu gegeben. Danach wurde DIPEA (14.1 ml, 82.8 mmol) und zuletzt 2,4,6-Trimethylanilin (1.94 ml, 13.8 mmol) zugegeben. Nach rühren für ca. 18 h und anschließender Aufarbeitung wurde der Rückstand durch zweimalige Säulenchromatographie (L = 22 cm, Ø = 5 cm, Cyclohexan : Ethylacetat 7 : 3) gereinigt. Somit wurde (*S*)-*tert*-Butyl-1-(mesitylamino)-3-methyl-1-oxobutan-2-ylcarbamate (**186c**) (2.17 g, 6.49 mmol, 47%) als weisser Feststoff erhalten.



$C_{19}H_{30}N_2O_3$  (334.46 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.01 (d, 3 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.06 (d, 3 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.45 (s, 9 H,  $CO_2C(CH_3)_3$ ), 2.14 (s, 6 H, 2 x  $C_{Ph}CH_3(ortho)$ ), 2.25 (s, 3 H,  $C_{Ph}CH_3(para)$ ), 2.28 ( $m_c$ , 1 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 4.05 (t, 1 H,  $^3J$  = 7.8 Hz,  $NHCHCH(CH_3)_2$ ), 5.17 (br d, 1 H,  $^3J$  = 7.8 Hz,  $NHCHCH(CH_3)_2$ ), 6.85 (s, 2 H,  $C_{Ph}H(meta)$ ), 7.42 (br s, 1 H,  $CONHMesityl$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 18.4 (2 x  $CHCH(CH_3)_2$ ), 19.7 ( $PhCH_3(para)$ ), 20.9 (2 x  $PhCH_3(ortho)$ ), 28.3 (3 x  $CO_2C(CH_3)_3$ ), 29.9 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 60.6 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 80.1 ( $CO_2C(CH_3)_3$ ), 128.9 (2 x  $C_{Ph}H(meta)$ ), 130.9 ( $C_{Ph}(para)$ ), 135.1 (2 x  $C_{Ph}(ortho)$ ), 136.9 ( $C_{Ph}(ipso)$ ), 156.1 ( $CO_2C(CH_3)_3$ ), 170.3 ( $CONHMesityl$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3304m, br, 2962m, 2930w, 2870w, 1686m, 1645s, 1521s, 1456m, 1387m, 1367m, 1342w, 1296m, 1244s, 1225w, 1163s, 1041w, 1016m, 928w, 878w, 849w, 743m, 692s.

MS (EI, 70 eV, ca. 200 °C)  $m/z$  (%): 334 (11.0), 278 (25.3), 261 (12.7), 260 (5.0), 162 (18.6), 161 (8.4), 136 (11.8), 135 (100,  $M^+$ ), 134 (16.0), 120 (6.9), 119 (6.8), 117 (11.8), 116 (39.4), 98 (5.3), 72 (55.4), 57 (36.4), 55 (5.5), 41 (5.8).

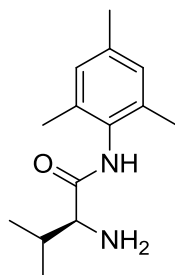
EA [gefunden (berechnet)]: C: 68.53 (68.23), H: 9.21 (9.04), N: 8.37 (8.38).

$[a]_D^{20}$ : -63.4 ( $c$  = 0.98,  $CH_2Cl_2$ ).

DC:  $R_f$  = 0.41 (Cyclohexan : Ethylacetat = 7 : 3).

### (S)-2-Amino-N-mesityl-3-methylbutanamid (187c)

Nach AAV 4 wurde das (*S*)-*tert*-Butyl-1-(mesitylamino)-3-methyl-1-oxobutan-2-ylcarbamat (**186c**) (2.05 g, 6.13 mmol) in Dichlormethan (25 ml) gelöst und mit Trifluoressigsäure (7.74 ml, 104.2 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 20 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am HV abgezogen und der Rückstand in Dichlormethan (150 ml) gelöst und mit ges.  $Na_2CO_3$ -Lösung (3 x 100 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über  $MgSO_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb das (*S*)-2-Amino-N-mesityl-3-methylbutanamid (**187c**) (1.31 g, 5.58 mmol, 91%) als weisser Feststoff zurück.



C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (234.34 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.94 (*d*, 3 H, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, 1 x CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.07 (*d*, 3 H, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, 1 x CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.53 (*s*, 2 H, NH<sub>2</sub>), 2.19 (*s*, 6 H, 2 x C<sub>Ph</sub>CH<sub>3</sub>(*ortho*)), 2.26 (*s*, 3 H, C<sub>Ph</sub>CH<sub>3</sub>(*para*)), 2.49 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.43 (*d*, 1 H, *J* = 3.6 Hz, CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.89 (*s*, 2 H, C<sub>Ph</sub>H(*meta*)), 8.82 (*br s*, 1 H, CONHPh).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 16.0 (PhCH<sub>3</sub> (*para*)), 18.6 (2 x PhCH<sub>3</sub> (*ortho*)), 19.9 (1 x CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.9 (1 x CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.5 (CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 60.4 (CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 128.8 (2 x C<sub>Ph</sub>H(*meta*)), 131.5 (C<sub>Ph</sub>(*para*)), 134.6 (2 x C<sub>Ph</sub>(*ortho*)), 136.4 (C<sub>Ph</sub>(*ipso*)), 172.6 (CONHPh).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3246m, br, 2957w, 2918w, 2868w, 1742w, 1647s, 1607w, 1514s, 1481w, 1456w, 1443w, 1369m, 1310w, 1231s, 1200w, 1038w, 989w, 916w, 870w, 845s, 831w, 785w, 712m, 667w, 644w.

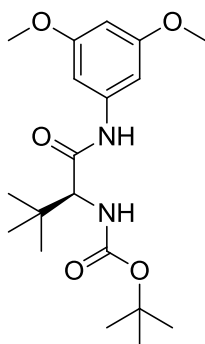
MS (EI, 70 eV, ca. 200 °C) *m/z* (%): 234 (5.8), 135 (28.4), 134 (7.0), 120 (6.3), 72 (100, M<sup>+</sup>), 55 (7.8).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 71.65 (71.76), H: 9.65 (9.46), N: 11.75 (11.95).

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -51.1 (*c* = 0.50, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### (*S*)-*tert*-Butyl-(3,5-dimethoxyphenylamin)-3,3-dimethyl-1-oxobutan-2-ylcarbammat (186f)

Nach AAV 3 wurde hier Boc-*L*-*tert*-Leucin (1.85 g, 8.0 mmol) in Dichlormethan (18 ml) gelöst und TBTU (2.57 g, 8.0 mmol) mit Dichlormethan (7 ml) dazu gegeben. Danach wurde DIPEA (8.4 ml, 48.0 mmol) und zuletzt 3,5-Dimethoxyanilin (1.23 g, 8.0 mmol) zugegeben. Zu Beginn war es eine leichte weisse Suspension, welche zu einer klaren farblosen Lösung wurde. Diese Lösung wurde für ca. 20 h bei RT gerührt. Die leicht bräunliche Reaktionslösung wurde mit Wasser (100 ml) und Dichlormethan (100 ml) versetzt und extrahiert. Die organische Phase wurde dann mit 1 M HCl-Lösung (3 x 100 ml) extrahiert und danach über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (L = 25 cm, Ø = 4 cm, Cyclohexan : Ethylacetat 8 : 2) gereinigt, um (*S*)-*tert*-Butyl-(3,5-dimethoxyphenylamin)-3,3-dimethyl-1-oxobutan-2-ylcarbammat (**186f**) (1.42 g, 3.88 mmol, 48%) als weissen Feststoff zu erhalten.



C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (366.45 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.07 (*s*, 9 H, CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.44 (*s*, 9 H, CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.73 (*s*, 6 H, 2 x OCH<sub>3</sub>), 4.01 (*br d*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 9.1 Hz, CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 5.35 (*br d*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, NHCO<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>), 6.16 (*s*, 1 H, C<sub>Ph</sub>H(*para*)), 6.69 (*s*, 2 H, 2 x C<sub>Ph</sub>H(*ortho*)), 7.95 (*br s*, 1 H, CONHPh).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 26.6 (3 x CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.4 (3 x CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.4 (CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55.3 (2 x OCH<sub>3</sub>), 63.2 (CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 80.2 (CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 97.1 (C<sub>Ph</sub>H(*para*)),



97.9 (2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 139.2 ( $C_{Ph}(ipso)$ ), 156.4 ( $CO_2C(CH_3)_3$ ), 160.8 (2 x  $C_{Ph}OCH_3$ ), 169.8 ( $CONHPh$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3333m, br, 2966m, 2872w, 1678m, 1657m, 1618m, 1603w, 1556m, 1516s, 1479w, 1454m, 1420m, 1389m, 1367m, 1340w, 1317w, 1250m, 1229w, 1151s, 1059s, 1009w, 976w, 912w, 866w, 829s, 816w, 746w, 723w, 681m, 644w.

**MS** (EI, 70 eV, ca. 200 °C)  $m/z$  (%): 367 (5.8), 366 (28.2), 293 (16.3), 292 (10.1), 236 (13.3), 210 (19.8), 192 (21.4), 186 (9.6), 180 (19.8), 179 (6.8), 154 (30.3), 153 (91.2), 152 (6.4), 137 (6.6), 131 (5.9), 130 (78.8), 125 (5.0), 124 (8.7), 87 (5.5), 86 (100,  $M^+$ ), 69 (7.0), 57 (58.2), 41 (12.6).

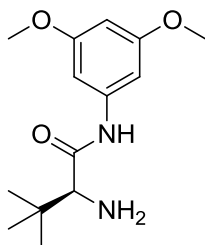
**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 62.59 (62.27), H: 8.34 (8.25), N: 7.53 (7.64).

$[a]_D^{20}$ : -16.7 ( $c = 0.52$ ,  $CH_2Cl_2$ ).

**DC**:  $R_f = 0.24$  (Hexan : Ethylacetat = 8 : 2).

### (*S*)-2-Amino-*N*-(3,5-dimethoxyphenyl)-3,3-dimethylbutanamid (**187f**)

Nach **AAV 4** wurde hier (*S*)-*tert*-Butyl-(3,5-dimethoxyphenylamin)-3,3-dimethyl-1-oxobutan-2-ylcarbammat (**186f**) (1.37 g, 3.75 mmol) in Dichlormethan (15 ml) gelöst und mit Trifluoressigsäure (4.7 ml, 63.7 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 4 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am HV abgezogen und der Rückstand in Dichlormethan (150 ml) gelöst und mit ges.  $Na_2CO_3$ -Lösung (3 x 100 ml) und Dichlormethan (2 x 50 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurde über  $MgSO_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb das (*S*)-2-Amino-*N*-(3,5-dimethoxyphenyl)-3,3-dimethylbutanamid (**187f**) (1.13 g, quantitative Ausbeute) als leicht bräunliches Öl zurück.



$C_{14}H_{22}N_2O_3$  (266.34 g/mol):

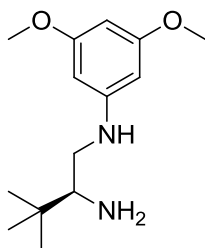
**$^1H$  NMR** ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.05 (s, 9 H,  $CHC(CH_3)_3$ ), 1.60 (s, 2 H,  $NH_2$ ), 3.24 (s, 1 H,  $CHC(CH_3)_3$ ), 3.78 (s, 6 H, 2 x  $OCH_3$ ), 6.22 (t, 1 H,  $^4J = 2.4$  Hz,  $C_{Ph}H(para)$ ), 6.82 (d, 2 H,  $^4J = 2.4$  Hz,  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 8.99 (br s, 1 H,  $NHPh$ ).

### (*S*)-*N'*-(3,5-Dimethoxyphenyl)-3,3-dimethylbutan-1,2-diamin (**188f**)

Nach **AAV 5** wurde das (*S*)-2-Amino-*N*-(3,5-dimethoxyphenyl)-3,3-dimethylbutanamid (**187f**) (1.13 g, 4.23 mmol) in THF (10 ml) gelöst und eine 1 M  $BH_3 \cdot THF$ -Lösung (12.7 ml, 12.7 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss erhitzt und für ca. 20 h gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, es wurde auf 0 °C gekühlt und mit 6 N HCl-Lösung (5 ml) gequenchet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 50%iger NaOH-Lösung versetzt, mit Wasser (100 ml) verdünnt und mit Diethylether (3 x 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $MgSO_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter

## Experimenteller Teil

vermindertem Druck entfernt. Als Reinigung wurde eine Kugelrohrdestillation durchgeführt. Als Rückstand blieb (*S*)-*N*'-(3,5-Dimethoxyphenyl)-3,3-dimethylbutan-1,2-diamin (**188f**) (835 mg, 3.31 mmol, 78%) als farbloses Öl zurück.



$C_{14}H_{24}N_2O_2$  (252.35 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.94 (s, 9 H,  $CHC(CH_3)_3$ ), 1.39 (br s, 2 H,  $NH_2$ ), 2.60 (dd, 1 H,  $^3J$  = 10.6 Hz,  $J$  = 1.8 Hz,  $CHC(CH_3)_3$ ), 2.64 (q, 1 H,  $^3J$  = 10.6 Hz,  $CHHNHPh$ ), 3.32 (d, 1 H,  $^3J$  = 10.6 Hz,  $CHHNHPh$ ), 3.75 (s, 6 H, 2 x  $OCH_3$ ), 4.35 (br s, 1 H,  $NHPh$ ), 5.82 (d, 2 H,  $^4J$  = 2.3 Hz,  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 5.87 (d, 1 H,  $^4J$  = 2.3 Hz,  $C_{Ph}H(para)$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 26.1 (3 x  $CHC(CH_3)_3$ ), 33.8 ( $CHC(CH_3)_3$ ), 45.5 ( $NHCH_2$ ), 55.1 (2 x  $OCH_3$ ), 59.6 ( $CHC(CH_3)_3$ ), 89.6 ( $C_{Ph}H(para)$ ), 91.8 (2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 150.7 ( $C_{Ph}(ipso)$ ), 161.6 (2 x  $C_{Ph}OCH_3(meta)$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3389w, br, 3367w, 2953m, 2908w, 2868w, 2839w, 1612s, 1595s, 1514w, 1462m, 1366w, 1202s, 1175w, 1151s, 1065m, 930w, 810m, 685w.

MS (EI, 70 eV, ca. 150 °C)  $m/z$  (%): 252 (7.0), 178 (11.5), 168 (9.8), 167 (100,  $M^+$ ), 166 (28.9), 138 (9.1), 86 (68.9), 69 (8.1).

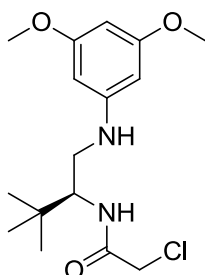
EA [gefunden (berechnet)]: C: 66.47 (66.63), H: 9.79 (9.59), N: 10.55 (11.10).

$[a]_D^{20}$ : +39.0 ( $c$  = 1.00,  $CH_2Cl_2$ ).

Sdp: 220 °C bei 0.06 mbar.

### (*S*)-2-Chlor-*N*-(1-(3,5-dimethoxyphenylamino)-3,3-dimethylbutan-2-yl)acetamid (**196**)<sup>[8]</sup>

Das (*S*)-*N*'-(3,5-Dimethoxyphenyl)-3,3-dimethylbutan-1,2-diamin (**188f**) (382 mg, 1.51 mmol) wurde in THF (7 ml) gelöst. Dazu wurde in Portionen 4-Nitrophenyl-2-chloracetat (326 mg, 1.51 mmol) zugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für ca. 20 h bei RT gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand in Ethylacetat (100 ml) gelöst. Diese Lösung wurde nun so lange mit ges.  $Na_2CO_3$ -Lösung (x mal 50 ml) extrahiert, bis die organische und wässrige Phase farblos waren. Die organische Phase wurden danach über  $MgSO_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (L = 22 cm,  $\varnothing$  = 2.5 cm, Cyclohexan : Ethylacetat = 10 : 1 bis 1 : 1), um (*S*)-2-Chlor-*N*-(1-(3,5-dimethoxyphenylamino)-3,3-dimethylbutan-2-yl)acetamid (**196**) (409 mg, 1.24 mmol, 82%) als leicht gelblichen Feststoff zu erhalten.





$C_{16}H_{25}N_2O_3Cl$  (328.83 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.02 (s, 9 H,  $CHC(CH_3)_3$ ), 3.01 (t, 1 H,  $^3J$  = 11.8 Hz,  $NHCHH$ ), 3.39 (dd, 1 H,  $^3J$  = 11.8 Hz,  $NHCHH$ ), 3.74 (s, 6 H, 2 x  $OCH_3$ ), 4.00 ( $m_c$ , 2 H, 1 x  $NHPh$ , 1 x  $CHC(CH_3)_3$ ), 4.06 ( $m_c$ , 2 H,  $CH_2Cl$ ), 5.74 (d, 2 H,  $^4J$  = 2.0 Hz, 2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 5.87 (t, 1 H,  $^4J$  = 2.0 Hz,  $C_{Ph}H(para)$ ), 6.54 (br d, 1 H,  $J$  = 9.9 Hz,  $NHCO$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 26.6 (3 x  $C(CH_3)_3$ ), 33.7 ( $CHC(CH_3)_3$ ), 42.8 ( $COCH_2Cl$ ), 45.3 ( $NHCH_2$ ), 55.2 (2 x  $OCH_3$ ), 58.1 ( $CHC(CH_3)_3$ ), 89.8 ( $C_{Ph}H(para)$ ), 91.4 (2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 150.2 ( $C_{Ph}(ipso)$ ), 161.7 (2 x  $C_{Ph}(meta)$ ), 166.9 ( $C=O$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3306m, br, 2962m, 2843w, 1680w, 1655s, 1609s, 1591s, 1545m, 1508m, 1477w, 1454m, 1418w, 1367w, 1238w, 1198s, 1175w, 1150s, 1059m, 926w, 812m, 791w, 681s, 619w.

MS (EI, 70 eV, ca. 200 °C)  $m/z$  (%): 330 (3.5), 329 (2.1), 328 (10.2), 220 (3.0), 178 (2.3), 167 (9.2), 166 (100,  $M^+$ ).

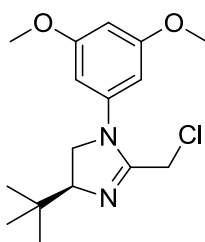
EA [gefunden (berechnet)]: C: 58.70 (58.44), H: 7.72 (7.66), N: 8.39 (8.52).

$[a]_D^{20}$ : +10.2 ( $c$  = 0.63,  $CH_2Cl_2$ ).

DC:  $R_f$  = 0.33 (Cyclohexan : Ethylacetat = 1 : 1).

**(S)-4-tert-Butyl-2-(chlormethyl)-1-(3,5-dimethoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (201)**<sup>[8,9]</sup>

Das (S)-2-Chlor-N-(1-(3,5-dimethoxyphenylamino)-3,3-dimethylbutan-2-yl)acetamid (**196**) (200 mg, 0.61 mmol) wurde in einer PPE-Lösung in  $CHCl_3$  (**199**) (5.5 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss für ca. 20 h gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, es wurde direkt mit Wasser extrahiert (6 x 30 ml). Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit ges.  $Na_2CO_3$ -Lösung basisch gestellt und anschließend mit  $CHCl_3$  (3 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand blieb (S)-4-tert-Butyl-2-(chlormethyl)-1-(3,5-dimethoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (**201**) (65.9 mg, 0.21 mmol, 35%) als gelbes Öl zurück. Da diese Verbindung nicht sehr stabil war, wurde dieses Öl ohne weitere Reinigung direkt im nächsten Schritt eingesetzt.



$C_{16}H_{23}N_2O_2Cl$  (310.82 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.95 (s, 9 H,  $CHC(CH_3)_3$ ), 3.80 (s, 6 H, 2 x  $OCH_3$ ), 3.83 ( $m_c$ , 2 H, 1 x  $NCH_2$ , 1 x  $CHC(CH_3)_3$ ), 4.21 ( $m_c$ , 2 H,  $CCH_2Cl$ ), 4.25 ( $m_c$ , 1 H, 1 x  $NCH_2$ ), 6.27 (t, 1 H,  $^4J$  = 2.0 Hz,  $C_{Ph}H(para)$ ), 6.35 (d, 2 H,  $^4J$  = 2.0 Hz, 2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ).

### 10.2 Phosphin-Imidazolin-Iridium-Komplexe

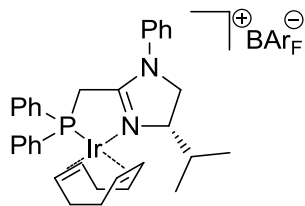
#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Phosphin-Imidazolin-Iridium-Komplexe (AAV 6)<sup>[10]</sup>

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde das verwendete Phosphin in THF gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, danach wurde eine 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan zugetropft. Diese Reaktionslösung wurde ca. 15-30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und ca. 30-60 min bei RT. Die danach gelb bis rote Lösung wurde wieder auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von der Chlor-Imidazolin-Spezies in THF zugegeben und mit THF nach gespült. Dieses Reaktionsgemisch wurde ca. 10-30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und ca. 1-2 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum (HV) abgezogen und der Rückstand, der P,N-Ligand, in Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung oder leichten Suspension wurde Iridium-(cyclooctadien)chlor-Dimer ( $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ) zugegeben und mit Dichlormethan nachgespült. Die rote Reaktionslösung wurde nun für 1 h unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt und man gab das Natrium-tetrakis[(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat ( $\text{NaBAR}_F$ ) und Wasser dazu. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 15-30 min kräftig gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, es wurde mit Wasser und Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zur Reinigung der Iridium-Komplexe wurde über Kieselgel chromatographiert. Es wurde zuerst mit TBME chromatographiert, bis jeglicher organischer Rest von der Säule entfernt war und zum Schluss wurde der Komplex mit Dichlormethan von der Säule gewaschen. Das Lösungsmittel wurde entfernt und als Rückstand wurde ein orange-roter Schaum erhalten.

#### $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})\text{-}\{(S)\text{-}2\text{-}((\text{diphenylphosphin})\text{methyl})\text{-}4\text{-isopropyl-1-phenyl-4,5-dihydro-}1H\text{-imidazol}\}\text{-iridium(I)}]\text{-tetrakis-}[3,5\text{-bis}(\text{trifluormethyl})\text{phenyl}]\text{borat (204)}$

Nach AAV 6 wurde Diphenylphosphin (0.25 ml, 1.44 mmol) in THF (5 ml) gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dazu wurde eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (0.94 ml, 1.51 mmol) getropft. Die rote Lösung wurde 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und 30 min bei RT gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von (*S*)-2-(Chlormethyl)-4-isopropyl-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**189**) (340 mg, 1.44 mmol) in THF (3 ml) zugetropft. Es wurde mit THF (2 ml) nach gespült und 60 min bei RT gerührt, wobei es eine gelbe Lösung wurde. Danach wurde das Lösungsmittel am HV abgezogen und der Rückstand, der P,N-Ligand, wurde direkt, ohne weitere Reinigung, im nächsten Schritt eingesetzt.

Der P,N-Ligand (1.44 mmol) wurde in Dichlormethan (10 ml) gelöst und dazu wurde das  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  zugegeben und mit Dichlormethan (4 ml) nachgespült. Das rote Reaktionsgemisch wurde für 45 min zum Rückfluss erhitzt, bevor es wieder auf RT abgekühlt wurde und das  $\text{NaBAR}_F$  (1.9 g, 2.15 mmol) und Wasser (14 ml) zu gegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 min kräftig gerührt bevor es aufgearbeitet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (80 ml) extrahiert und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 x 80 ml) nach gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (L = 20 cm,  $\varnothing$  = 5 cm, TBME, Dichlormethan) gereinigt. Am Schluss wurde der Phosphin-Imidazolin-Iridium-Komplex **204** (1.30 g, 0.96 mmol, 67%) als roter Schaum erhalten.



$C_{65}H_{51}BF_{24}IrN_2P$  (1550.08 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.45 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1 x  $CH(CH_3)_2$ ), 0.90 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 7.1 Hz, 1 x  $CH(CH_3)_2$ ), 1.57 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 1.75 (*m*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 1.99 (*m*, 2 H,  $CH_2$  (COD)), 2.15 (*m*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.36 (*m*, 3 H,  $CH_2$  (COD)), 2.50 (*m*, 1 H, 1 x  $CH$  (COD)), 2.86 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 3.25 (*dd*, 1 H,  $J$  = 6.8 Hz,  $J_{HP}$  = 17.7 Hz, 1 x  $PCHH$ ), 3.50 (*dd*, 1 H,  $J$  = 11.6 Hz,  $J_{HP}$  = 17.7 Hz,  $PCHH$ ), 3.85 (*m*, 1 H,  $CH$  (COD)), 4.00 (*m*, 3 H, 2 x  $NCH_2$ ,  $NCH_2CH$ ), 4.99 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $CH$  (COD)), 5.27 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $CH$  (COD)), 7.05 (*m*, 2 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.30-7.50 (*m*, 8 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.54 (*s*, 4 H,  $BAr_F-H$ ), 7.54 (*m*, 2 H,  $C_{Arom}H$ ), 7.71 (*m*, 9 H, 8 x  $BAr_F-H$ , 1 x  $C_{Arom}H$ ), 7.77 (*m*, 2 H,  $C_{Arom}H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 100 MHz):  $\delta$  = 12.9 (1 x  $CH(CH_3)_2$ ), 17.6 (1 x  $CH(CH_3)_2$ ), 26.6 (*d*,  $J_{PC}$  = 2.3 Hz,  $CH_2$  (COD)), 28.8 (*d*,  $J_{PC}$  = 2.3 Hz,  $CH_2$  (COD)), 31.4 (*d*,  $J_{PC}$  = 32.8 Hz,  $PCH_2$ ), 31.9 (*d*,  $J_{PC}$  = 1.5 Hz,  $CH_2$  (COD)), 33.5 ( $CH(CH_3)_2$ ), 35.2 (*d*,  $J_{PC}$  = 4.6 Hz,  $CH_2$  (COD)), 53.4 ( $NCH_2$ ), 59.8 ( $CH$  (COD)), 61.5 ( $CH$  (COD)), 65.9 ( $NCH_2CH$ ), 89.4 (*d*,  $J_{PC}$  = 14.5 Hz,  $CH$  (COD)), 96.1 (*d*,  $J_{PC}$  = 10.7 Hz,  $CH$  (COD)), 117.1 (*quint.*,  $J_{FC}$  = 4.0 Hz, 4 x  $C_{Arom}H$  ( $BAr_F$ )), 124.2 (*q*,  $J_{FC}$  = 270.9 Hz, 8 x  $CF_3$  ( $BAr_F$ )), 124.3 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 125.2 (*d*,  $J_{PC}$  = 48.0 Hz,  $C_{Arom}$ ), 128.4 (*qq*,  $J_{FC}$  = 31.3 Hz,  $J_{BC}$  = 3.1 Hz, 8 x  $C_{Arom}CF_3$  ( $BAr_F$ )), 128.5 ( $C_{Arom}H$ ), 129.0 (*d*,  $J_{PC}$  = 10.7 Hz, 2 x  $C_{Arom}H$ ), 129.3 (*d*,  $J_{PC}$  = 10.7 Hz, 2 x  $C_{Arom}H$ ), 129.9 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 130.3 ( $C_{Arom}$ ), 131.0 (*d*,  $J_{PC}$  = 11.1 Hz, 2 x  $C_{Arom}H$ ), 131.5 (*d*,  $J_{PC}$  = 2.7 Hz,  $C_{Arom}H$ ), 132.5 (*d*,  $J_{PC}$  = 2.7 Hz,  $C_{Arom}H$ ), 134.4 (8 x  $C_{Arom}H$  ( $BAr_F$ )), 134.5 ( $C_{Arom}H$ ), 134.6 ( $C_{Arom}H$ ), 137.2 ( $C_{Arom}$ ), 161.3 (*q*,  $J_{BC}$  = 49.5 Hz, 4 x  $BC_{Arom}$  ( $BAr_F$ )), 173.6 (*d*,  $J_{PC}$  = 15.6 Hz,  $PCH_2C=N$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 27.7 (*s*).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3063w, 2966w, 2928w, 2878w, 2021w, 1568m, 1558w, 1501w, 1437w, 1352s, 1273s, 1115s, br, 999w, 930w, 885m, 839m, 743m, 712m, 692m, 669m.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 963 (10.6), 829 (10.3), 801 (17.5), 799 (10.9), 763 (11.5), 761 (11.5), 719 (19.0), 717 (14.2), 623 (10.0), 621 (11.1), 615 (11.1), 614 (12.9), 608 (24.9), 607 (73.1), 606 (36.5), 605 (100,  $M^+$ ), 604 (39.1), 603 (74.5), 602 (19.8), 601 (32.7), 593 (14.0), 592 (14.1), 591 (24.7), 590 (11.4), 589 (18.5), 578 (11.6), 577 (20.0), 576 (29.0), 575 (40.7), 574 (21.1), 573 (32.5), 571 (15.9), 499 (10.2), 497 (12.5), 495 (11.7), 419 (13.0), 418 (10.3), 417 (10.3), 404 (11.5), 403 (36.0), 387 (16.9), 377 (11.2), 375 (11.2), 300 (10.5), 203 (10.5), 201 (18.2), 199 (11.1), 183 (12.1), 159 (19.7), 157 (18.6), 118 (19.0), 106 (19.7), 104 (12.5), 91 (13.0), 77 (21.4), 41 (10.2).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 49.55 (50.37), H: 3.51 (3.32), N: 1.76 (1.81).

$[a]_D^{20}$ : +23.8 (*c* = 0.55,  $CH_2Cl_2$ ).

Smp: 94.8 °C.

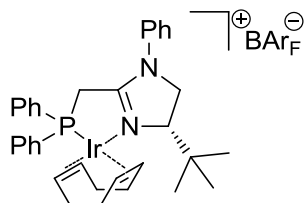
DC:  $R_f$  = 0.75 ( $CH_2Cl_2$ ).

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-4-tert-butyl-2-((diphenylphosphino)methyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (206)**

Nach AAV 6 wurde Diphenylphosphin (146  $\mu$ l, 0.84 mmol) in THF (4 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dazu wurde eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (0.55 ml, 0.88 mmol) getropft. Die

## Experimenteller Teil

rote Lösung wurde ca. 15 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und ca. 45 min bei RT gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von (*S*)-4-*tert*-Butyl-2-(chloromethyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (**200**) (210 mg, 0.84 mmol) in THF (2 ml) zugetropft. Es wurde mit THF (2 ml) nach gespült und ca. 20 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und ca. 40 min bei RT gerührt, wobei es eine gelbe Lösung wurde. Danach wurde das Lösungsmittel am HV abgezogen und der Rückstand, der P,N-Ligand, direkt ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt. Der P,N-Ligand (0.84 mmol) wurde in Dichlormethan (8.5 ml) gelöst und das  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (282 mg, 0.42 mmol) zugegeben. Das rote Reaktionsgemisch wurde für ca. 40 min zum Rückfluss erhitzt, bevor es auf RT abgekühlt wurde und das  $\text{NaBAR}_\text{F}$  (1.11 g, 1.26 mmol) und Wasser (8.5 ml) zu gegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 15 min kräftig gerührt, bevor es aufgearbeitet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (100 ml) extrahiert und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 x 100 ml) nach gewaschen. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (L = 20 cm,  $\varnothing$  = 4.5 cm, TBME, Dichlormethan) gereinigt. Der Phosphin-Imidazolin-Iridium-Komplex **206** (991 mg, 0.63 mmol, 86%) wurde als roter Schaum erhalten.



$\text{C}_{66}\text{H}_{53}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{P}$  (1564.10 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 0.78 (*s*, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.52 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.67 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.94 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.07 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.28 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.38 (*m*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.46 (*m*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.55 (*m*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.77 (*m*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 3.25 (*dd*, 1 H,  $J$  = 5.0 Hz,  $J_{\text{HP}}$  = 18.0 Hz,  $\text{PCHH}$ ), 3.68 (*d*, 1 H,  $J$  = 9.5 Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 3.78 (*dd*, 1 H,  $J$  = 12.0 Hz,  $J_{\text{HP}}$  = 18.0 Hz,  $\text{PCHH}$ ), 4.01 (*d*, 1 H,  $J$  = 11.5 Hz,  $\text{NCHH}$ ), 4.12 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.14 (*q*, 1 H,  $J$  = 10.5 Hz,  $\text{NCHH}$ ), 4.88 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 5.35 (*m*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 7.09 (*d*, 2 H,  $J$  = 7.5 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.28 (*dd*, 2 H,  $J$  = 8.0 Hz,  $J$  = 11.5 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.36 (*m*, 1 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.43 (*m*, 5 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.54 (*s*, 4 H,  $\text{BAR}_\text{F}\text{-H}$ ), 7.58 (*m*, 2 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.62 (*m*, 1 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.72 (*m*, 8 H,  $\text{BAR}_\text{F}\text{-H}$ ), 7.78 (*dd*, 2 H,  $J$  = 8.0 Hz,  $J$  = 11.5 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  = 24.9 (3 x  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.7 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 2.0 Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 28.9 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 31.5 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 34.1 Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 33.3 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 35.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 36.6 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 4.6 Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 55.9 ( $\text{NCH}_2$ ), 60.9 ( $\text{CH}$  (COD)), 61.6 ( $\text{CH}$  (COD)), 69.4 ( $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 88.1 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 15.6 Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 96.3 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 9.5 Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 117.5 (*quint*,  $J_{\text{FC}}$  = 4.0 Hz, 4 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  ( $\text{BAR}_\text{F}$ )), 124.6 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 124.7 (*q*,  $J_{\text{FC}}$  = 270.9 Hz, 8 x  $\text{CF}_3$  ( $\text{BAR}_\text{F}$ )), 125.5 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 54.8 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 128.9 (*qq*,  $J_{\text{FC}}$  = 28.5 Hz,  $J_{\text{BC}}$  = 3.0 Hz, 8 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{CF}_3$  ( $\text{BAR}_\text{F}$ )), 129.0 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 129.4 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 48.9 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 129.4 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 129.5 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 129.8 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 129.9 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 130.4 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 131.3 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 131.4 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 131.9 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 2.4 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 133.1 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 2.4 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 134.9 (8 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  ( $\text{BAR}_\text{F}$ )), 135.2 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 135.3 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 137.4 ( $\text{C}_{\text{Arom}}$ ), 161.8 (*q*,  $J_{\text{BC}}$  = 49.5 Hz, 4 x  $\text{BC}_{\text{Arom}}$  ( $\text{BAR}_\text{F}$ )), 171.8 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 14.9 Hz,  $\text{PCH}_2\text{C}=\text{N}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 32.8 (*s*).

**IR** ( $\text{NaCl}$ ):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3067m, 2965s, 2083m, 2022s, 1711s, 1610m, 1560s, 1502m, 1439m, 1355s, 1277s, 1123s, br, 1016w, 1000w, 932w, 887m, 839m, 744m, 713m, 694m, 682m, 670m.

**MS** (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 702 (37.7), 701 (100,  $\text{M}^+$ ), 700 (33.6), 699 (74.7), 698 (14.9), 697 (25.6), 695 (12.5), 621 (22.1), 619 (19.5), 617 (17.8), 615 (10.2), 589 (13.1), 587 (10.2).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 50.66 (50.68), H: 3.50 (3.42), N: 1.64 (1.79).

$[\alpha]_D^{20}$ : +47.7 ( $c = 1.04$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

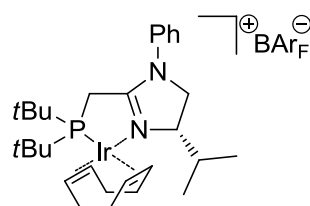
Smp: 91.8 °C.

DC:  $R_f = 0.77$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-2-((di-*tert*-butylphosphin)methyl)-4-isopropyl-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**205**)**

Nach AAV 6 wurde Di-*tert*-butylphosphin (120  $\mu\text{l}$ , 0.63 mmol) in THF (2 ml) gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Dazu wurde eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (0.41 ml, 0.66 mmol) getropft. Die rote Lösung wurde ca. 15 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und ca. 1 h bei RT gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von (S)-2-(Chlormethyl)-4-isopropyl-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (**189**) (149 mg, 0.63 mmol) in THF (1 ml) zugetropft. Es wurde mit THF (1 ml) nach gespült und ca. 20 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und ca. 1 h bei RT gerührt, wobei es eine rot-braune Lösung wurde. Danach wurde das Lösungsmittel am HV abgezogen und ein braunes Öl als Rückstand, der P,N-Ligand, wurde direkt ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

Der P,N-Ligand (0.63 mmol) wurde in Dichlormethan (4 ml) gelöst, das  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (211 mg, 0.31 mmol) zugegeben und mit Dichlormethan (1 ml) nach gespült. Das rote Reaktionsgemisch wurde für ca. 1 h zum Rückfluss erhitzt, bevor es auf RT abgekühlt wurde und das  $\text{NaBAR}_F$  (613 mg, 0.69 mmol) und Wasser (5 ml) zu gegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min kräftig gerührt, bevor es aufgearbeitet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (100 ml) extrahiert und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 x 100 ml) nach gewaschen. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie ( $L = 20\text{ cm}$ ,  $\varnothing = 4.5\text{ cm}$ , TBME, Dichlormethan) gereinigt. Der Phosphin-Imidazolin-Iridium-Komplex **205** (475 mg, 0.31 mmol, 50%) wurde als roter Schaum erhalten.



$\text{C}_{61}\text{H}_{59}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{P}$  (1510.10 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta = 0.88$  (*d*, 3 H,  $^3J = 7.0\text{ Hz}$ , 1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.93 (*d*, 3 H,  $^3J = 7.5\text{ Hz}$ , 1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.26 (*d*, 9 H,  $J_{\text{HP}} = 2.5\text{ Hz}$ ,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.29 (*d*, 9 H,  $J_{\text{HP}} = 3.0\text{ Hz}$ ,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.55 (*m*, 2 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.02 (*m*, 3 H, 1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 2 x  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.12 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.28 (*m<sub>c</sub>*, 3 H, 1 x  $\text{PCH}_2$ , 2 x  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.37 (*m*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.77 (*dd*, 1 H,  $J = 8.8\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{HP}} = 18.3\text{ Hz}$ , 1 x  $\text{PCH}_2$ ), 3.81 (*d*, 1 H,  $J = 10.0\text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 3.88 (*dd*, 1 H,  $J = 2.5\text{ Hz}$ ,  $J = 10.5\text{ Hz}$ ,  $\text{NCHH}$ ), 3.92 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.13 (*t*, 1 H,  $J = 10.5\text{ Hz}$ ,  $\text{NCHH}$ ), 4.43 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, 2 x  $\text{CH}$  (COD)), 5.01 (*m*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 7.15 (*d*, 2 H,  $^3J = 8.0\text{ Hz}$ , 2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  (*ortho*)), 7.39 (*t*, 1 H,  $^3J = 7.5\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  (*para*)), 7.48 (*t*, 2 H,  $^3J = 7.5\text{ Hz}$ , 2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  (*meta*)), 7.54 (*s*, 4 H,  $\text{BARF-H}$ ), 7.71 (*s*, 8 H,  $\text{BARF-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta = 14.6$  (1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.8 (1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.0 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 11.3\text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 26.3 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 1.1\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$  (COD)), 29.3 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 3.8\text{ Hz}$ , 3 x  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.6 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 4.4\text{ Hz}$ , 3 x  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.8 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 1.8\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$  (COD)), 32.5 ( $\text{CH}_2$



(COD)), 33.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 35.8 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 3.8$  Hz, CH<sub>2</sub> (COD)), 36.5 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 19.8$  Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.5 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 16.8$  Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 54.1 (NCH<sub>2</sub>), 58.1 (CH (COD)), 64.5 (CH (COD)), 65.8 (NCH<sub>2</sub>CH), 81.1 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 14.5$  Hz, CH (COD)), 91.3 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 8.6$  Hz, CH (COD)), 117.5 (*m*<sub>c</sub>, 4 x C<sub>Arom</sub>H (BAr<sub>F</sub>)), 124.5 (2 x C<sub>Arom</sub>H(*ortho*)), 124.7 (*q*,  $J_{\text{FC}} = 270.8$  Hz, 8 x CF<sub>3</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 128.9 (*qq*,  $J_{\text{FC}} = 31.4$  Hz,  $J_{\text{BC}} = 3.0$  Hz, 8 x C<sub>Arom</sub>CF<sub>3</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 129.0 (C<sub>Arom</sub>H(*para*)), 130.6 (2 x C<sub>Arom</sub>H(*meta*)), 134.9 (8 x C<sub>Arom</sub>H (BAr<sub>F</sub>)), 137.9 (C<sub>Arom</sub>(*ipso*)), 161.8 (*q*,  $J_{\text{BC}} = 49.5$  Hz, 4 x BC<sub>Arom</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 177.9 (*d*,  $J_{\text{PC}} = 13.5$  Hz, PCH<sub>2</sub>C=N).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 162 MHz):  $\delta = 52.7$  (s).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2964w, 2878w, 2077w, 2013w, 1558w, 1501w, 1352s, 1273s, 1115s, br, 1020w, 885m, 839m, 744w, 712m, 694w, 681m, 669m.

MS (FAB, NBA) *m/z* (%): 725 (12.6), 723 (11.6), 711 (15.0), 709 (21.1), 707 (15.4), 693 (17.5), 681 (18.7), 679 (22.6), 677 (15.0), 667 (18.9), 666 (25.6), 665 (38.5), 664 (21.4), 663 (27.1), 637 (17.2), 623 (18.8), 621 (16.2), 596 (15.4), 595 (34.4), 593 (23.2), 583 (24.1), 582 (17.8), 581 (28.7), 580 (15.0), 579 (20.1), 568 (33.4), 567 (100, M<sup>+</sup>), 566 (36.1), 565 (93.0), 564 (17.6), 563 (35.7), 555 (15.6), 554 (18.5), 553 (31.6), 552 (20.1), 551 (41.2), 550 (15.7), 549 (37.3), 547 (19.6), 538 (17.2), 537 (25.2), 536 (20.4), 535 (42.2), 533 (27.6), 525 (17.9), 523 (20.3), 521 (17.4), 510 (15.9), 509 (41.7), 508 (24.8), 507 (45.2), 506 (15.7), 505 (27.0), 495 (17.2), 493 (25.5), 492 (15.4), 491 (33.8), 489 (24.5), 487 (16.2), 481 (31.2), 480 (27.7), 479 (62.5), 478 (32.8), 477 (71.7), 476 (23.6), 475 (46.0), 473 (32.1), 471 (21.4), 469 (19.9), 467 (24.0), 465 (22.7), 463 (20.6), 461 (17.3), 459 (15.6), 453 (17.3), 452 (17.4), 451 (56.5), 450 (21.5), 449 (47.0), 448 (15.0), 447 (22.2), 441 (18.1), 439 (28.3), 438 (18.2), 437 (40.5), 436 (21.0), 435 (33.8), 434 (16.7), 433 (22.3), 431 (15.4), 425 (16.4), 424 (16.1), 423 (26.2), 422 (25.0), 421 (45.5), 420 (24.1), 419 (42.7), 418 (18.5), 417 (22.9), 409 (16.3), 407 (17.5), 397 (16.5), 395 (17.7), 381 (21.7), 380 (16.3), 379 (24.2), 378 (17.4), 377 (15.8), 363 (53.3), 203 (38.5), 201 (50.0), 199 (32.9), 159 (55.6), 157 (28.3), 118 (38.3), 106 (25.1), 104 (25.6), 91 (21.3), 77 (37.8), 57 (54.2), 55 (16.4), 41 (49.7), 39 (22.5).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 47.55 (48.52), H: 3.93 (3.94), N: 2.08 (1.86).

$[a]_D^{20}$ : +71.2 (*c* = 0.50, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Smp: 86.4 °C.

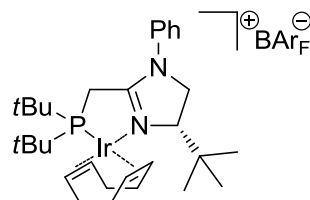
DC:  $R_f = 0.76$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

## [( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-4-*tert*-butyl-2-((di-*tert*-butylphosphin)methyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (207)

Nach AAV 6 wurde Di-*tert*-butylphosphin (107  $\mu$ l, 0.57 mmol) in THF (2 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dazu wurde eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (0.38 ml, 0.60 mmol) getropft. Die klare farblose Lösung wurde ca. 15 min bei -78 °C und ca. 1.5 h bei RT gerührt. Danach wurde die leicht gelbe Reaktionslösung auf -78 °C gekühlt und eine Lösung von (S)-4-*tert*-Butyl-2-(chlormethyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (**200**) (144 mg, 0.57 mmol) in THF (1 ml) zugetropft. Es wurde mit THF (1 ml) nach gespült und ca. 10 min bei -78 °C und ca. 1 h bei RT gerührt, wobei es eine dunkelgelbe Lösung wurde. Danach wurde das Lösungsmittel am HV abgezogen und ein gelber Rückstand, der P,N-Ligand, wurde direkt ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

Der P,N-Ligand (0.57 mmol) wurde in Dichlormethan (4 ml) gelöst, das [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> (192 mg, 0.29 mmol) zugegeben und mit Dichlormethan (1 ml) nach gespült. Das rote Reaktionsgemisch wurde für ca. 1 h zum Rückfluss erhitzt, bevor es auf RT abgekühlt wurde und NaBAr<sub>F</sub> (534 mg, 0.60 mmol) und Wasser (5 ml) zu gegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 20 min kräftig gerührt, bevor es aufgearbeitet wurde. Das

Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (100 ml) extrahiert und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 x 100 ml) nach gewaschen. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (L = 22 cm, Ø = 4.0 cm, TBME, Dichlormethan) gereinigt. Der Phosphin-Imidazolin-Iridium-Komplex **207** (387 mg, 0.25 mmol, 44%) wurde als roter Schaum erhalten.



$C_{62}H_{61}BF_{24}IrN_2P$  (1524.12 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.03 (s, 9 H,  $CHC(CH_3)_3$ ), 1.27 (d, 9 H,  $J_{HP}$  = 12.5 Hz,  $PC(CH_3)_3$ ), 1.30 (d, 9 H,  $J_{HP}$  = 13.0 Hz,  $PC(CH_3)_3$ ), 1.44 (m, 2 H,  $CH_2$  (COD)), 1.90 (m, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.01 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.09 ( $m_c$ , 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.18 (dd, 1 H,  $J$  = 6.5 Hz,  $J_{HP}$  = 18.5 Hz,  $PCHH$ ), 2.25 (m, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.38 (m, 2 H,  $CH_2$  (COD)), 3.03 (dd, 1 H,  $J$  = 8.5 Hz,  $J_{HP}$  = 18.5 Hz,  $PCHH$ ), 3.61 (d, 1 H,  $J$  = 9.5 Hz,  $NCH_2CH$ ), 3.82 ( $m_c$ , 1 H,  $CH$  (COD)), 3.95 (d, 1 H,  $J$  = 11.0 Hz,  $NCHH$ ), 4.22 (t, 1 H,  $J$  = 10.5 Hz,  $NCHH$ ), 4.29 ( $m_c$ , 1 H,  $CH$  (COD)), 4.65 (m, 1 H,  $CH$  (COD)), 5.13 (m, 1 H,  $CH$  (COD)), 7.14 (d, 2 H,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2 x  $C_{Arom}H$  (ortho)), 7.39 (t, 1 H,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $C_{Arom}H$  (para)), 7.47 (t, 2 H,  $^3J$  = 7.5 Hz, 2 x  $C_{Arom}H$  (meta)), 7.55 (s, 4 H,  $BArF-H$ ), 7.71 (s, 8 H,  $BArF-H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 125 MHz):  $\delta$  = 22.4 (d,  $J_{PC}$  = 24.0 Hz,  $PCH_2$ ), 24.3 (d,  $J_{PC}$  = 1.6 Hz,  $CH_2$  (COD)), 25.6 (3 x  $CHC(CH_3)_3$ ), 28.8 ( $CH_2$  (COD)), 29.3 (d,  $J_{PC}$  = 3.5 Hz, 3 x  $PC(CH_3)_3$ ), 29.8 (d,  $J_{PC}$  = 5.0 Hz, 3 x  $PC(CH_3)_3$ ), 34.1 ( $CH_2$  (COD)), 35.6 ( $C(CH_3)_3$ ), 35.7 (d,  $J_{PC}$  = 21.0 Hz,  $PC(CH_3)_3$ ), 37.2 (d,  $J_{PC}$  = 15.1 Hz,  $PC(CH_3)_3$ ), 37.5 (d,  $J_{PC}$  = 4.5 Hz,  $CH_2$  (COD)), 55.2 ( $CH$  (COD)), 56.3 ( $NCH_2$ ), 66.5 ( $CH$  (COD)), 67.7 ( $NCH_2CH$ ), 79.2 (d,  $J_{PC}$  = 16.9 Hz,  $CH$  (COD)), 90.5 (d,  $J_{PC}$  = 8.1 Hz,  $CH$  (COD)), 117.5 ( $m_c$ , 4 x  $C_{Arom}H$  ( $BArF$ )), 124.1 (2 x  $C_{Arom}H$  (ortho)), 124.7 (q,  $J_{FC}$  = 270.8 Hz, 8 x  $CF_3$  ( $BArF$ )), 128.8 ( $C_{Arom}H$  (para)), 128.9 (qq,  $J_{FC}$  = 31.0 Hz,  $J_{BC}$  = 2.9 Hz, 8 x  $C_{Arom}CF_3$  ( $BArF$ )), 130.5 (2 x  $C_{Arom}H$  (meta)), 134.9 (8 x  $C_{Arom}H$  ( $BArF$ )), 137.6 ( $C_{Arom}$  (ipso)), 161.8 (q,  $J_{BC}$  = 49.6 Hz, 4 x  $BC_{Arom}$  ( $BArF$ )), 176.6 (d,  $J_{PC}$  = 13.8 Hz,  $PCH_2C=N$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 47.4 (s).

$^{19}F\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 376.5 MHz):  $\delta$  = -63.1 (s).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2966w, 2878w, 2077w, 2012w, 1610w, 1543m, 1502w, 1474w, 1352s, 1273s, 1159m, 1115s, br, 1016w, 885m, 839m, 745w, 712m, 694w, 680s, 669s.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 679 (13.4), 677 (13.3), 662 (34.5), 661 (100,  $M^+$ ), 660 (26.6), 659 (70.3), 657 (12.1), 623 (10.8), 609 (30.4), 607 (19.6), 582 (20.6), 581 (70.5), 580 (16.1), 579 (48.7), 565 (11.2), 549 (23.3), 547 (16.5), 523 (16.1), 521 (22.7), 519 (12.8), 495 (11.4), 494 (10.6), 493 (22.4), 491 (18.0), 489 (10.8), 449 (10.6), 437 (11.7), 435 (17.3), 433 (15.7), 377 (11.2), 159 (22.9), 118 (12.1), 77 (10.3), 57 (22.6), 41 (17.7).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 48.66 (48.86), H: 4.07 (4.03), N: 2.06 (1.84).

$[a]_D^{20}$ : +137.7 (c = 0.54,  $CH_2Cl_2$ ).

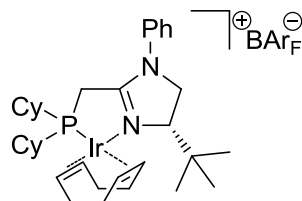
Smp: 76.8 °C.

DC:  $R_f$  = 0.69 ( $CH_2Cl_2$ ).

## **[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-4-*tert*-butyl-2-((dicyclohexylphosphin)methyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**208**)**

Nach **AAV 6** wurde Dicyclohexylphosphin (193  $\mu$ l, 0.95 mmol) in THF (4 ml) gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Dazu wurde eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (0.63 ml, 1.0 mmol) getropft. Die klare farblose Lösung wurde ca. 20 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und ca. 40 min bei RT gerührt. Danach wurde die gelbe Reaktionslösung auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von (S)-4-*tert*-Butyl-2-(chlormethyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (**200**) (239 mg, 0.95 mmol) in THF (2 ml) zugetropft. Es wurde mit THF (2 ml) nach gespült und ca. 5 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und ca. 1 h bei RT gerührt, wobei es eine dunkelgelbe Lösung wurde. Danach wurde das Lösungsmittel am HV abgezogen und ein gelb-brauner Rückstand, der P,N-Ligand, wurde direkt, ohne weitere Reinigung, im nächsten Schritt eingesetzt.

Der P,N-Ligand (0.95 mmol) wurde in Dichlormethan (6 ml) gelöst, das  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (320 mg, 0.48 mmol) zugegeben und mit Dichlormethan (2 ml) nach gespült. Das rote Reaktionsgemisch wurde für ca. 40 min zum Rückfluss erhitzt, bevor es wieder auf RT abgekühlt wurde und das  $\text{NaBAr}_\text{F}$  (880 mg, 1.0 mmol) und Wasser (8 ml) zu gegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 20 min kräftig gerührt, bevor es aufgearbeitet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (100 ml) extrahiert und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 x 100 ml) nach gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (L = 25 cm,  $\varnothing$  = 4.5 cm, TBME, Dichlormethan) gereinigt. Der Phosphin-Imidazolin-Iridium-Komplex **208** (498 mg, 0.32 mmol, 33%) wurde als roter Schaum erhalten.



$\text{C}_{66}\text{H}_{65}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{P}$  (1576.20 g/mol):

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.01 (s, 9 H,  $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.08-1.39 (m, 10 H,  $\text{CH}_2$  (Cy)), 1.53 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.65-1.87 (m, 9 H, 1 x  $\text{CH}$  (Cy), 8 x  $\text{CH}_2$  (Cy)), 1.94 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.07 ( $m_c$ , 4 H, 2 x  $\text{CH}_2$  (COD), 2 x  $\text{CH}_2$  (Cy)), 2.24 (m, 3 H, 1 x  $\text{PCH}_2$ , 1 x  $\text{CH}_2$  (COD), 1 x  $\text{CH}$  (Cy)), 2.39 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.93 (dd, 1 H,  $J$  = 9.5 Hz,  $J_{\text{HP}}$  = 18.5 Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 3.27 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 3.60 (d, 1 H,  $J$  = 9.0 Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 3.96 (d, 1 H,  $J$  = 9.5 Hz,  $\text{NCHH}$ ), 4.22 (t, 1 H,  $J$  = 10.0 Hz,  $\text{NCHH}$ ), 4.41 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{CH}$  (COD)), 5.20 (m, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 7.14 (d, 2 H,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  (ortho)), 7.38 (t, 1 H,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  (para)), 7.46 (t, 2 H,  $^3J$  = 7.5 Hz, 2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  (meta)), 7.55 (s, 4 H,  $\text{BAr}_\text{F}\text{-H}$ ), 7.71 (s, 8 H,  $\text{BAr}_\text{F}\text{-H}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  = 21.4 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 27.9 Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 24.6 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 2.6 Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 25.4 (3 x  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.7 ( $\text{CH}_2$  (Cy)), 25.8 ( $\text{CH}_2$  (Cy)), 26.4 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 4.0 Hz,  $\text{CH}_2$  (Cy)), 26.5 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 3.9 Hz,  $\text{CH}_2$  (Cy)), 26.6 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 7.1 Hz,  $\text{CH}_2$  (Cy)), 26.7 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 11.1 Hz,  $\text{CH}_2$  (Cy)), 27.0 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 5.3 Hz,  $\text{CH}_2$  (Cy)), 28.1 ( $\text{CH}_2$  (Cy)), 28.2 ( $\text{CH}_2$  (Cy)), 29.2 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 30.6 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 2.6 Hz,  $\text{CH}_2$  (Cy)), 30.8 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 29.3 Hz,  $\text{PCH}$  (Cy)), 33.7 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 35.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 36.4 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 24.5 Hz,  $\text{PCH}$  (Cy)), 37.5 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 4.1 Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 55.6 ( $\text{CH}$  (COD)), 56.2 ( $\text{NCH}_2$ ), 63.1 ( $\text{CH}$  (COD)), 68.5 ( $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 83.6 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 15.9 Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 93.7 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 8.1 Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 117.5 ( $m_c$ , 4 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  ( $\text{BAr}_\text{F}$ )), 124.2 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  (ortho)), 124.7 (q,  $J_{\text{FC}}$  = 270.8 Hz, 8 x  $\text{CF}_3$  ( $\text{BAr}_\text{F}$ )), 128.7 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  (para)), 128.9 (qq,  $J_{\text{FC}}$  = 31.0 Hz,  $J_{\text{BC}}$  = 2.9 Hz, 8 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{CF}_3$  ( $\text{BAr}_\text{F}$ )), 130.4 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  (meta)),



134.9 (8 x  $C_{\text{Arom}}\text{H}$  (BArF)), 137.6 ( $C_{\text{Arom}}(\text{ipso})$ ), 161.8 ( $q$ ,  $J_{\text{BC}} = 49.5$  Hz, 4 x  $\text{BC}_{\text{Arom}}$  (BArF)), 176.6 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 14.4$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{C}=\text{N}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta = 31.2$  (s).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376.5 MHz):  $\delta = -63.1$  (s).

IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2939s, 2861m, 2078m, 2012m, 1713m, 1610w, 1557m, 1504w, 1450w, 1355s, 1278s, 1125s, br, 932w, 887m, 839m, 762w, 744m, 714m, 696w, 682m, 670m.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 867 (12.0), 865 (10.0), 759 (10.1), 745 (19.5), 743 (14.4), 731 (11.9), 729 (11.7), 661 (15.6), 659 (10.4), 649 (16.4), 648 (13.1), 647 (22.1), 646 (10.4), 645 (12.8), 643 (12.6), 635 (11.3), 634 (31.7), 633 (100,  $\text{M}^+$ ), 632 (33.3), 631 (81.7), 630 (20.0), 629 (39.2), 628 (11.6), 627 (26.8), 621 (10.1), 620 (13.5), 619 (15.9), 618 (13.1), 617 (22.5), 616 (10.9), 615 (18.7), 613 (12.6), 611 (10.0), 604 (11.7), 603 (30.9), 602 (22.2), 601 (46.1), 600 (17.1), 599 (36.9), 597 (19.1), 595 (10.3), 567 (11.0), 563 (12.4), 561 (10.1), 549 (10.6), 548 (10.4), 547 (12.7), 545 (14.6), 543 (13.1), 537 (10.0), 536 (10.2), 535 (18.0), 534 (10.6), 533 (14.3), 531 (12.7), 520 (15.4), 519 (37.1), 518 (18.3), 517 (36.9), 516 (12.8), 515 (19.5), 513 (12.2), 511 (10.2), 499 (11.1), 475 (10.9), 467 (11.2), 466 (11.4), 465 (10.6), 464 (10.6), 463 (12.3), 462 (10.0), 461 (18.3), 459 (15.4), 457 (10.8), 455 (15.0), 454 (13.1), 453 (17.3), 452 (12.3), 451 (18.2), 450 (11.2), 449 (16.2), 447 (10.8), 440 (11.0), 439 (21.7), 438 (28.4), 437 (30.7), 436 (23.8), 435 (29.1), 434 (15.9), 433 (26.0), 432 (15.1), 431 (20.3), 430 (19.3), 429 (53.7), 427 (19.7), 421 (12.0), 419 (12.2), 397 (14.7), 395 (15.1), 393 (10.6), 383 (11.9), 381 (17.5), 380 (13.3), 379 (19.4), 378 (10.1), 371 (16.3), 349 (10.8), 319 (10.9), 303 (11.5), 301 (11.5), 231 (10.1), 217 (26.8), 215 (20.8), 213 (11.9), 203 (10.6), 160 (10.7), 159 (49.9), 158 (13.7), 157 (24.4), 156 (11.6), 154 (14.1), 136 (12.5), 120 (12.1), 119 (11.3), 118 (25.1), 117 (11.2), 106 (30.5), 104 (14.3), 91 (17.5), 89 (11.4), 81 (12.1), 79 (11.9), 77 (31.6), 65 (10.2), 57 (18.8), 55 (29.6), 53 (10.5), 51 (13.0), 41 (34.9), 39 (23.0).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 50.17 (50.29), H: 4.24 (4.16), N: 2.00 (1.78).

$[\alpha]_D^{20}$ : +80.8 ( $c = 0.53$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Smp: 92.0 °C.

DC:  $R_f = 0.69$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

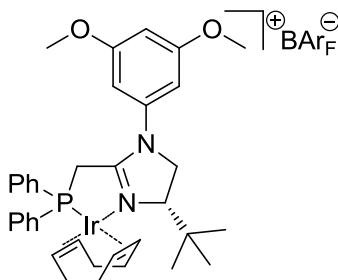
**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-4-*tert*-butyl-1-(3,5-dimethoxyphenyl)-2-((diphenylphosphin)methyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (209)**

Nach AAV 6 wurde Diphenylphosphin (37  $\mu\text{l}$ , 0.21 mmol) in THF (2 ml) gelöst und auf  $-78$  °C gekühlt. Dazu wurde eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (137  $\mu\text{l}$ , 0.22 mmol) getropft. Die rote Lösung wurde ca. 30 min bei  $-78$  °C und ca. 30 min bei RT gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung auf  $-78$  °C gekühlt und eine Lösung von (S)-4-*tert*-Butyl-2-(chlormethyl)-1-(3,5-dimethoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (**201**) (65 mg, 0.21 mmol) in THF (0.5 ml) zugegeben. Es wurde mit THF (1.5 ml) nach gespült und ca. 20 min bei  $-78$  °C und ca. 40 min bei RT gerührt, wobei es eine gelbe Lösung wurde. Danach wurde das Lösungsmittel am HV abgezogen und der Rückstand, der P,N-Ligand, direkt ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

Der P,N-Ligand (0.21 mmol) wurde in Dichlormethan (3 ml) gelöst und  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (70 mg, 0.11 mmol) zugegeben. Das rote Reaktionsgemisch wurde für ca. 1 h zum Rückfluss erhitzt, bevor es auf RT abgekühlt und NaBArF (278 mg, 0.31 mmol) und Wasser (3 ml) zugegeben wurden. Es wurde dabei eine braune Suspension. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min kräftig gerührt, bevor es aufgearbeitet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit

## Experimenteller Teil

Dichlormethan (100 ml) und Wasser (100 ml) extrahiert und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 x 50 ml) nach gewaschen. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 3.5 cm, TBME, Dichlormethan) gereinigt. Der Iridium-Komplex **209** (113 mg, 0.070 mmol, 33%) wurde als roter Schaum erhalten.



$\text{C}_{68}\text{H}_{57}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{O}_2\text{P}$  (1624.16 g/mol):

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.76 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.52 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.68 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.94 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.07 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.28 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.36 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.46 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.55 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.77 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 3.26 ( $dd$ , 1 H,  $J$  = 5.2 Hz,  $J_{\text{HP}}$  = 17.9 Hz, PCHH), 3.65 ( $d$ , 1 H,  $J$  = 9.6 Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 3.76 (s, 6 H, 2 x  $\text{OCH}_3$ ), 3.85 ( $dd$ , 1 H,  $J$  = 11.6 Hz,  $J_{\text{HP}}$  = 17.9 Hz, PCHH), 3.97 ( $d$ , 1 H,  $J$  = 10.8 Hz, 1 x  $\text{NCH}_2$ ), 4.10 ( $m_c$ , 2 H, 1 x  $\text{CH}$  (COD), 1 x  $\text{NCH}_2$ ), 4.85 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 5.33 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 6.18 ( $d$ , 2 H,  $^4J$  = 2.3 Hz, 2 x  $\text{C}_{\text{Methoxyphenyl}}\text{H}$  (*ortho*)), 6.44 ( $t$ , 1 H,  $^4J$  = 2.3 Hz,  $\text{C}_{\text{Methoxyphenyl}}\text{H}$  (*para*)), 7.28 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.46 ( $m$ , 3 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.54 (s, 4 H,  $\text{BArF-H}$ ), 7.55-7.67 ( $m$ , 3 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ), 7.70 ( $m$ , 8 H,  $\text{BArF-H}$ ), 7.78 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 32.8 (s).

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3066w, 2965m, 2083w, 2024m, 1713m, 1667w, 1609m, 1552m, 1479w, 1464w, 1439w, 1400w, 1355s, 1316w, 1279s, 1209w, 1160s, 1126s, br, 1028w, 1000w, 932w, 887m, 840m, 744m, 714m, 693w, 682m, 670m.

**MS** (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 794 (10.4), 793 (23.7), 791 (14.7), 695 (10.6), 683 (11.4), 682 (36.0), 681 (100,  $\text{M}^+$ ), 680 (36.9), 679 (75.6), 678 (22.3), 677 (42.8), 675 (24.0), 668 (10.5), 667 (17.8), 666 (10.2), 665 (15.0), 663 (10.8), 651 (14.2), 650 (10.3), 649 (14.5), 647 (12.6), 478 (15.9), 477 (45.8), 461 (15.6), 219 (15.2), 201 (10.1), 166 (14.3), 77 (13.7), 57 (14.3), 55 (10.3), 41 (16.8), 39 (10.4).

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 48.38 (50.29), H: 3.51 (3.54), N: 1.61 (1.72).

$[\alpha]_D^{20}$ : +68.5 ( $c$  = 0.48,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

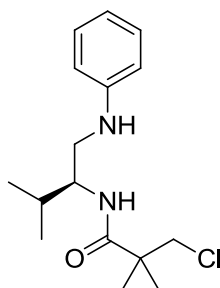
**Smp**: 90.6 °C.

**DC**:  $R_f$  = 0.70 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

### 10.3 Sonstige Synthesen zu den Imidazolin-Liganden

#### (*S*)-3-Chlor-2,2-dimethyl-*N*-(3-methyl-1-(phenylamino)butan-2-yl)propanamid (**285**)

Das (*S*)-3-Methyl-*N*'-phenylbutan-1,2-diamin (**188a**) (200 mg, 1.13 mmol) wurde in Dichlormethan (12 ml) gelöst und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dazu wurde 3-Chlorpivaloylchlorid (144  $\mu\text{l}$ , 1.12 mmol) und TEA (0.25 ml, 1.79 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 20 h gerührt, wobei die Temperatur von  $-78^{\circ}\text{C}$  auf RT gestiegen ist. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, dabei wurde die Reaktionslösung mit ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (100 ml) und Dichlormethan (100 ml) versetzt und extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Dichlormethan (2 x 100 ml) nach gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (L = 25 cm,  $\varnothing$  = 3.5 cm, Cyclohexan : Ethylacetat = 2 : 1) gereinigt. (*S*)-3-Chlor-2,2-dimethyl-*N*-(3-methyl-1-(phenylamino)butan-2-yl)propanamid (**285**) (258 mg, 0.87 mmol, 77%) wurde als weisser Feststoff erhalten.



$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{OCl}$  (296.83 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.97 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1 x  $\text{NCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.00 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1 x  $\text{NCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.25 (*s*, 6 H,  $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.90 (*oct.*, 1 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $\text{NCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.11 (*dd*, 1 H,  $^3J$  = 12.4 Hz,  $J$  = 8.8 Hz,  $\text{NHCHH}$ ), 3.30 (*dd*, 1 H,  $^3J$  = 12.0 Hz,  $J$  = 4.2 Hz,  $\text{NHCHH}$ ), 3.61 (*s*, 2 H,  $\text{ClCH}_2$ ), 3.95 (*s*, br., 1 H,  $\text{NHPh}$ ), 4.07 (*m*, 1 H,  $\text{NCHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.70 (*br d*, 1 H,  $J$  = 8.8 Hz,  $\text{NHCO}$ ), 6.59 (*m*, 2 H, 2 x  $\text{C}_{\text{PhH}}(\text{ortho})$ ), 6.69 (*tt*, 1 H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $^4J$  = 1.2 Hz,  $\text{C}_{\text{PhH}}(\text{para})$ ), 7.16 (*m*, 2 H, 2 x  $\text{C}_{\text{PhH}}(\text{meta})$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 18.2 (1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.6 (1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.4 (1 x  $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.5 (1 x  $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 44.5 ( $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 46.5 ( $\text{NHCH}_2$ ), 52.8 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 54.4 ( $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 112.6 (2 x  $\text{C}_{\text{PhH}}(\text{ortho})$ ), 117.3 ( $\text{C}_{\text{PhH}}(\text{para})$ ), 129.2 (2 x  $\text{C}_{\text{PhH}}(\text{meta})$ ), 148.3 ( $\text{C}_{\text{Ph}}(\text{ipso})$ ), 175.2 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3400w, 3315m, 3057w, 3022w, 2961m, 2932w, 2872w, 1634s, 1620m, 1599s, 1541s, 1504s, 1466s, 1435w, 1389w, 1367w, 1321w, 1275w, 1248m, 1229m, 1155w, 1126w, 1072w, 916w, 891w, 746s, 727s, 688s.

**MS** (EI, 70 eV, ca.  $200^{\circ}\text{C}$ )  $m/z$  (%): 296 (7.4), 191 (6.7), 190 (10.9), 176 (5.2), 161 (34.4), 146 (20.0), 119 (7.8), 107 (11.2), 106 (100,  $\text{M}^+$ ), 93 (11.6), 91 (27.2), 77 (11.8), 72 (7.4), 56 (9.0), 55 (17.1), 41 (5.1).

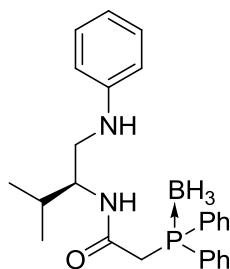
**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 64.04 (64.74), H: 8.52 (8.49), N: 9.10 (9.44).

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-28.3$  ( $c$  = 0.64,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**DC**:  $R_f$  = 0.38 (Cyclohexan : Ethylacetat = 2 : 1).

## (*S*)-2-(Diphenylphosphin)-*N*-(3-methyl-1-(phenylamin)butan-2-yl)acetamid-Boran-Komplex (**214**)<sup>[11]</sup>

Der Diphenylphosphinethansäure-Boran-Komplex (**213**) (270 mg, 1.05 mmol) wurde in Dichlormethan (5 ml) gelöst. Dazu wurde das 1-Hydroxybenzotriazol (HOBt) (187 mg, 1.26 mmol) und *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N*'-ethyl-carbodiimid-hydrochlorid (EDC) (241 mg, 1.26 mmol) zugegeben und mit Dichlormethan (5 ml) nachgespült. Zuletzt wurde das (*S*)-3-Methyl-*N*'-phenylbutan-1,2-diamin (**188a**) (187 mg, 1.05 mmol) zugegeben und mit Dichlormethan (5 ml) nachgespült. Das klare farblose Reaktionsgemisch wurde für ca. 16 h bei RT gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, die Reaktionslösung wurde mit Dichlormethan (20 ml), Wasser (30 ml) und 1.0 M HCl-Lösung (10 ml) versetzt und extrahiert. Die organische Phase wurde danach je mit 2.5%iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (30 ml), Wasser (30 ml) und ges. NaCl-Lösung (30 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (L = 25 cm, Ø = 2.0 cm, Hexan : Ethylacetat = 2 : 1) gereinigt. (*S*)-2-(Diphenylphosphin)-*N*-(3-methyl-1-(phenylamin)butan-2-yl)-acetamid-Boran-Komplex (**214**) (359 mg, 0.86 mmol, 82%) wurde als weisser Feststoff erhalten.



C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>BN<sub>2</sub>OP (296.83 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): δ = 0.60-1.60 (br q, 3 H, BH<sub>3</sub>), 0.83 (dd, 6 H, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, J = 5.2 Hz, NCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.79 (m, 1 H, NCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.92 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, J = 12.6 Hz, NHCHH), 3.14 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 12.6 Hz, J = 3.8 Hz, NHCHH), 3.26 (dd, 2 H, J = 5.6 Hz, J<sub>HP</sub> = 12.1 Hz, CHCH<sub>2</sub>), 3.88 (m<sub>c</sub>, 2 H, 1 x PhNH, 1 x NCHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.02 (br d, 1 H, J = 9.4 Hz, NHCO), 6.43 (dd, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, J = 1.0 Hz, 2 x C<sub>Ph</sub>H(ortho)), 6.62 (td, 1 H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, C<sub>Ph</sub>H(para)), 7.09 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2 x C<sub>Ph</sub>H(meta)), 7.47 (m<sub>c</sub>, 6 H, PC<sub>Ph</sub>H), 7.69 (m<sub>c</sub>, 4 H, PC<sub>Ph</sub>H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz): δ = 17.2 (1 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.6 (1 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 35.1 (d, J<sub>PC</sub> = 29.0 Hz, PCH<sub>2</sub>), 45.6 (NCH<sub>2</sub>), 54.3 (NCH<sub>2</sub>CH), 112.2 (2 x NC<sub>Arom</sub>H(ortho)), 116.6 (NC<sub>Arom</sub>H(para)), 127.9 (d, J<sub>PC</sub> = 56.6 Hz, PC<sub>Arom</sub>), 128.3 (d, J<sub>PC</sub> = 53.6 Hz, PC<sub>Arom</sub>), 128.5 (2 x NC<sub>Arom</sub>H(meta)), 128.6 (d, J<sub>PC</sub> = 3.4 Hz, 4 x PC<sub>Arom</sub>H), 131.3 (dd, J<sub>PC</sub> = 1.3 Hz, J<sub>PC</sub> = 2.4 Hz, 2 x PC<sub>Arom</sub>H), 131.8 (dd, J<sub>PC</sub> = 9.9 Hz, J<sub>PC</sub> = 3.0 Hz, 4 x PC<sub>Arom</sub>H), 147.8 (C<sub>Arom</sub>(ipso)), 164.8 (PCH<sub>2</sub>C=O).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 162 MHz): δ = 10.2 (s).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3383m, 3279m, br, 3053w, 2959w, 2922w, 2868w, 2833w, 2390m, 2374m, 2343w, 1632s, 1603s, 1547m, 1508s, 1464w, 1435m, 1319m, 1250w, 1148w, 1105w, 1057m, 980w, 856w, 804w, 733s, 690s, 621w.

MS (EI, 70 eV, ca. 250 °C) m/z (%): 418 (13.2), 415 (13.1), 414 (38.3), 413 (69.2), 412 (14.7), 405 (11.0), 404 (40.5), 357 (22.2), 310 (11.8), 300 (19.5), 299 (100, M<sup>+</sup>), 244 (42.5), 227 (48.6), 216 (32.8), 215 (13.9), 213 (21.1), 203 (11.3), 202 (20.4), 201 (12.3), 200 (20.9), 199 (29.9), 189 (10.4), 186 (21.2), 185 (64.4), 184 (10.4), 183 (73.5), 161 (58.8), 146 (33.7), 121 (17.7), 114 (16.9), 108 (13.1), 106 (57.3), 98 (31.6), 77 (14.6), 72 (22.0).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 71.75 (71.78), H: 7.96 (7.71), N: 6.60 (6.70).

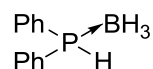
$[a]_D^{20}$ : -8.1 ( $c = 1.04$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Smp**: 104.1 °C.

**DC**:  $R_f = 0.18$  (Hexan : Ethylacetat = 2 : 1).

### Diphenylphosphin-Boran-Komplex (210)

Das Diphenylphosphin (1.26 ml, 7.24 mmol) wurde bei 0 °C zu einer 1 M  $\text{BH}_3$ -Lösung in THF (10 ml) gegeben und für ca. 18 h gerührt, wobei die Temperatur von 0 °C auf RT gestiegen ist. Das Reaktionsgemisch wurde danach aufgearbeitet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand mit Diethylether (20 ml) versetzt. Die leicht trübe Lösung wurde über Kieselgel filtriert ( $L = 3$  cm,  $\varnothing = 2.5$  cm) und mit Diethylether (100 ml) nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und man erhielt den Diphenylphosphin-Boran-Komplex (**210**) (1.53 g, 7.65 mmol, quantitative Ausbeute) als weissen Feststoff.



**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 0.60$ -1.50 (br  $q$ , 3 H,  $\text{BH}_3$ ), 6.31 ( $dq$ , 1 H,  $J_{\text{HP}} = 378.8$  Hz,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{PH}$ ), 7.46 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 7.52 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 7.67 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ).

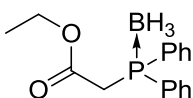
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 126.3$  ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 57.2$  Hz, 2 x  $\text{PC}_{\text{Arom}}(\text{ipso})$ ), 129.2 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 10.3$  Hz, 4 x  $\text{PC}_{\text{Arom}}\text{H}(\text{ortho})$ ), 131.8 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 2.3$  Hz, 2 x  $\text{PC}_{\text{Arom}}\text{H}(\text{para})$ ), 133.0 ( $d$ ,  $J_{\text{PC}} = 9.1$  Hz, 4 x  $\text{PC}_{\text{Arom}}\text{H}(\text{meta})$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz):  $\delta = -1.7$  ( $q$ ,  $^1J_{\text{PB}} = 55.5$  Hz).

**MS** (EI, 70 eV, ca. 150 °C)  $m/z$  (%): 201 (5.4), 199 (4.8), 197 (7.0), 187 (12.0), 186 (100,  $\text{M}^+$ ), 183 (14.6), 109 (12.2), 108 (90.6), 107 (26.5), 89 (6.6).

### Diphenylphosphinethylacetat-Boran-Komplex (212)<sup>[12]</sup>

Natriumhydrid (312 mg, 13.0 mmol) und Diphenylphosphin-Boran-Komplex (**210**) (1.0 g, 5.0 mmol) wurden in THF gelöst (5.0 ml) und auf 0 °C gekühlt. Danach wurde eine Lösung von Chloressigsäureethylester (0.8 g, 6.5 mmol) in THF (5 ml) zugetropft und mit THF (5 ml) nach gespült. Die gelbe Suspension wurde für ca. 24 h bei RT gerührt und danach aufgearbeitet. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer 1 M  $\text{HCl}$ -Lösung (5 ml) gequentscht und mit Wasser (30 ml) und Ethylacetat (30 ml) extrahiert. Die Wasserphase wurde nochmals mit Ethylacetat (2 x 25 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurde vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie ( $L = 22$  cm,  $\varnothing = 4.0$  cm, Hexan : Ethylacetat = 10 : 1, 5 : 1) gereinigt. Der Diphenylphosphinethylacetat-Boran-Komplex (**212**) (1.07 g, 3.74 mmol, 75%) wurde als weisser Feststoff erhalten.



$C_{16}H_{20}BO_2P$  (286.11 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.60-1.50 (br *q*, 3 H,  $BH_3$ ), 1.04 (*t*, 3 H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 3.32 (*d*, 2 H,  $J_{HP}$  = 10.8 Hz,  $PCH_2$ ), 3.97 (*q*, 2 H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 7.46 (*m<sub>c</sub>*, 4 H,  $C_{Ph}H$ ), 7.52 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $C_{Ph}H$ ), 7.73 (*m<sub>c</sub>*, 4 H,  $C_{Ph}H$ ).

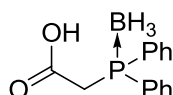
$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 13.7 ( $OCH_2CH_3$ ), 33.9 (*d*,  $J_{PC}$  = 29.0 Hz,  $PCH_2$ ), 61.5 ( $OCH_2CH_3$ ), 127.9 (*d*,  $J_{PC}$  = 55.7 Hz, 2 x  $PC_{Arom}$ ), 128.8 (*d*,  $J_{PC}$  = 10.3 Hz, 4 x  $PC_{Arom}H$ ), 131.6 (*d*,  $J_{PC}$  = 2.7 Hz, 2 x  $PC_{Arom}H$ ), 132.4 (*d*,  $J_{PC}$  = 9.9 Hz, 4 x  $PC_{Arom}H$ ), 166.7 (*d*,  $J_{PC}$  = 4.2 Hz,  $PCH_2C=O$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 162 MHz):  $\delta$  = 13.5 (br *m*).

DC:  $R_f$  = 0.13 (Hexan : Ethylacetat = 5 : 1).

### Diphenylphosphinethansäure-Boran-Komplex (213)<sup>[12]</sup>

Kaliumhydroxid (243 mg, 4.33 mmol) wurde in Wasser (281  $\mu$ l) und Ethanol (1.13 ml) gelöst und zum Diphenylphosphinethylacetat-Boran-Komplex (212) (1.14 g, 3.98 mmol) zugegeben. Es wurde eine nach einer kurzen Zeit ein weisser unrührbarer Feststoff. Deshalb wurden nochmals Ethanol (5 ml) und Wasser (2 ml) zugegeben, um es wieder rührbar zu machen. Die weisse Suspension wurde für ca. 2 h bei RT gerührt, bevor die dann farblose Reaktionslösung aufgearbeitet wurde. Der Ethanol wurde unter vermindertem Druck entfernt und die Wasserphase mit Diethylether (3 x 50 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit einer 1 M HCl-Lösung auf pH = 1 gestellt und mit Dichlormethan (3 x 50 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurde vereinigt, über  $MgSO_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand erhielt man den Diphenylphosphinethansäure-Boran-Komplex (213) (909 mg, 3.52 mmol, 88%) als weissen Feststoff.



$C_{14}H_{16}BO_2P$  (258.06 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.60-1.50 (br *q*, 3 H,  $BH_3$ ), 3.34 (*d*, 2 H,  $J_{HP}$  = 10.9 Hz,  $PCH_2$ ), 7.46 (*m<sub>c</sub>*, 4 H,  $C_{Ph}H$ ), 7.52 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $C_{Ph}H$ ), 7.72 (*m<sub>c</sub>*, 4 H,  $C_{Ph}H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 100 MHz):  $\delta$  = 33.7 (*d*,  $J_{PC}$  = 28.2 Hz,  $PCH_2$ ), 127.5 (*d*,  $J_{PC}$  = 55.6 Hz, 2 x  $PC_{Arom}$ ), 128.9 (*d*,  $J_{PC}$  = 10.7 Hz, 4 x  $PC_{Arom}H$ ), 131.8 (*d*,  $J_{PC}$  = 2.3 Hz, 2 x  $PC_{Arom}H$ ), 132.4 (*d*,  $J_{PC}$  = 9.9 Hz, 4 x  $PC_{Arom}H$ ), 171.7 (*d*,  $J_{PC}$  = 3.8 Hz,  $PCH_2C=O$ ).

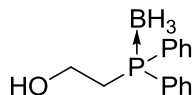
$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 162 MHz):  $\delta$  = 13.5 (br *m*).

### 2-Diphenylphosphinethanol-Boran-Komplex (286)<sup>[13]</sup>

Der Diphenylphosphin-Boran-Komplex (210) (0.5 g, 2.5 mmol) wurde in THF gelöst (10.0 ml) und auf  $-78^\circ C$  gekühlt. Danach wurde eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan (1.72 ml, 2.75 mmol) und zuletzt das 2-Bromethanol (176  $\mu$ l, 2.5 mmol) zugetropft. Die farblose Reaktionslösung wurde für ca. 2 h bei  $-78^\circ C$  und ca. 30 min bei RT gerührt, bevor nochmals bei  $-78^\circ C$  eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan (1.72 ml, 2.75 mmol) zugetropft wurde. Das Reaktionsgemisch wurde weitere ca. 18 h gerührt, wobei die Temperatur von  $-78^\circ C$  auf RT gestiegen ist. Das Reaktionsgemisch wurde danach aufgearbeitet, dazu wurde das Lösungsmittel am HV abgezogen und der weisse Rückstand in Dichlormethan (8 ml) gelöst und anschließend mit ges.  $NH_4Cl$ -Lösung und Methanol versetzt. Das Gemisch wurde



mit Wasser (50 ml) und Dichlormethan (80 ml) extrahiert. Die Wasserphasen wurden nochmals mit Dichlormethan (2 x 50 ml) und die organischen Phasen mit Wasser (50 ml) nachgewaschen. Die organischen Phasen wurde vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. 2-Diphenylphosphinethanol-Boran-Komplex (**286**) (521 mg, 2.13 mmol, 85%) wurde als farbloses Öl erhalten.



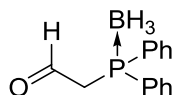
$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BOP}$  (244.08 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.60-1.50 (br *q*, 3 H,  $\text{BH}_3$ ), 2.08 (br *s*, 1 H, OH), 2.56 (*dt*, 2 H,  $^3J$  = 6.6 Hz,  $J_{\text{HP}}$  = 10.9 Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 3.90 (*dt*, 2 H,  $^3J$  = 6.6 Hz,  $J_{\text{HP}}$  = 14.9 Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ), 7.47 (*m*, 6 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 7.69 (*m*, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz):  $\delta$  = 8.6 (br *m*).

## 2-Diphenylphosphinacetaldehyd-Boran-Komplex (**287**)<sup>[14]</sup>

Zu einer Suspension aus Pyridiniumchlorchromat (PCC) (265 mg, 1.23 mmol) in Dichlormethan (1 ml) wurde eine Lösung von 2-Diphenylphosphinethanol-Boran-Komplex (**286**) (0.25 g, 1.02 mmol) in Dichlormethan (1 ml) zugetropft und mit Dichlormethan (2 ml) nachgespült. Nachdem das Reaktionsgemisch für ca. 1.5 h bei RT gerührt wurde, wurde nochmals PCC (110 mg, 0.51 mmol) zugegeben und weitere 18 h bei RT gerührt. Danach wurde nochmals PCC (220 mg, 1.02 mmol) zugegeben, mit Dichlormethan (1 ml) nachgespült und weitere 24 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde aufgearbeitet, es wurde mit Diethylether (25 ml) verdünnt und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am HV abgezogen und der ölige Rückstand durch Säulenchromatographie (L = 20 cm,  $\varnothing$  = 1.5 cm, Cyclohexan : Ethylacetat = 2 : 1) gereinigt. 2-Diphenylphosphinacetaldehyd-Boran-Komplex (**287**) (60 mg, 0.25 mmol, 24%) wurde als farbloses Öl erhalten.



$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BOP}$  (242.06 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.60-1.50 (br *q*, 3 H,  $\text{BH}_3$ ), 3.41 (*dd*, 2 H,  $J$  = 3.3 Hz,  $J_{\text{HP}}$  = 12.6 Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 7.49 (*m*, 6 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 7.53 (*m*, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 7.66 (*m*, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 9.67 (*td*, 1 H,  $J$  = 3.3 Hz,  $J$  = 0.8 Hz,  $\text{PCH}_2\text{CHO}$ ).

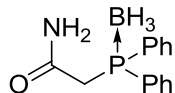
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz):  $\delta$  = 9.2 (br *m*).

## 2-Diphenylphosphinacetamid-Boran-Komplex (**288**)<sup>[13]</sup>

Das Diphenylphosphin-Boran-Komplex (**210**) (300 mg, 1.5 mmol) wurden in THF gelöst (6.5 ml) und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt, dazu wurde eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan (1.0 ml, 1.65 mmol) zugetropft und ca. 10 min gerührt. Danach wurde eine Lösung von 2-Chloracetamid (140 mg, 1.5 mmol) in THF (4 ml) zugetropft und mit THF (1 ml) nachgespült. Die farblose Reaktionslösung wurde für ca. 18 h gerührt, wobei die Temperatur von  $-78^\circ\text{C}$  auf RT gestiegen ist. Das Reaktionsgemisch wurde danach aufgearbeitet, das Lösungsmittel wurde am HV abgezogen und der weiße Rückstand in Dichlormethan

## Experimenteller Teil

(100 ml) gelöst, mit Wasser (100 ml) und ges. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (5 ml) versetzt und extrahiert. Die Wasserphasen wurden nochmals mit Dichlormethan (2 x 50 ml) und die organischen Phasen mit Wasser (50 ml) nachgewaschen. Die organischen Phasen wurde vereinigt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. 2-Diphenylphosphinacetamid-Boran-Komplex (**288**) (370 mg, 1.44 mmol, 96%) wurde als weisser Feststoff erhalten.



C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>BNOP (257.08 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.60-1.50 (br q, 3 H, BH<sub>3</sub>), 3.27 (d, 2 H, J<sub>HP</sub> = 12.4 Hz, PCH<sub>2</sub>), 5.51 (br s, 1 H, PCH<sub>2</sub>CONHH), 6.27 (br s, 1 H, PCH<sub>2</sub>CONHH), 7.47 (m<sub>c</sub>, 4 H, C<sub>Ph</sub>H), 7.52 (m<sub>c</sub>, 2 H, C<sub>Ph</sub>H), 7.72 (m<sub>c</sub>, 4 H, C<sub>Ph</sub>H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 35.5 (d, J<sub>PC</sub> = 27.8 Hz, PCH<sub>2</sub>), 127.6 (d, J<sub>PC</sub> = 56.8 Hz, 2 x PC<sub>Arom</sub>), 129.1 (d, J<sub>PC</sub> = 10.3 Hz, 4 x PC<sub>Arom</sub>H), 131.8 (d, J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, 2 x PC<sub>Arom</sub>H), 132.2 (d, J<sub>PC</sub> = 9.9 Hz, 4 x PC<sub>Arom</sub>H), 167.1 (PCH<sub>2</sub>C=O).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz): δ = 13.6 (br m).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3327w, br, 3165w, 2920w, 2374m, 2341w, 1661s, 1602w, 1433m, 1418s, 1375s, 1313w, 1217w, 1132w, 1103m, 1059s, 1026w, 997w, 868w, 810w, 733s, 689s.

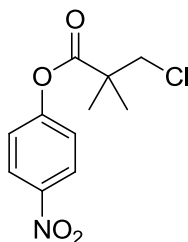
MS (EI, 70 eV, ca. 200 °C) *m/z* (%): 256 (13.7), 244 (12.4), 243 (79.4), 216 (12.1), 216 (11.5), 213 (10.2), 203 (24.0), 202 (100, M<sup>+</sup>), 201 (13.2), 199 (8.7), 198 (5.7), 187 (6.2), 186 (49.3), 185 (35.7), 184 (12.2), 183 (74.1), 165 (8.2), 155 (17.9), 152 (8.7), 125 (6.9), 124 (6.2), 121 (28.3), 108 (23.8), 107 (14.1), 91 (5.3), 78 (6.2), 77 (10.1), 42 (7.9).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 65.10 (65.41), H: 6.80 (6.67), N: 5.30 (5.45).

### 4-Nitrophenyl-3-chlor-2,2-dimethylpropanoat (**289**)

Das *p*-Nitrophenol (**192**) (1.0 g, 7.2 mmol) wurde zu einer Lösung von 3-Chlor-2,2-dimethylpropionsäure (1.09 g, 7.9 mmol) in Ethylacetat (10 ml) bei 0 °C gegeben. Danach wurde das *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) (1.63 g, 7.9 mmol) zugegeben und mit Ethylacetat (10 ml) nachgespült. Die weiss-gelbliche Suspension wurde ca. 4 h bei RT gerührt. Danach wurde nochmals eine Lösung von DCC (0.74 g, 3.6 mmol) in Ethylacetat (5ml) zugegeben und mit Ethylacetat (5 ml) nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde weitere ca. 18 h bei RT gerührt. Danach wurde nochmals eine Lösung von DCC (0.74 g, 3.6 mmol) in Ethylacetat (5 ml) zugegeben und mit Ethylacetat (3 ml) nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 4 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, zuerst abfiltriert, mit Ethylacetat (100 ml) nachgespült und mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (3 x 100 ml) und Wasser (2 x 100 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand erhielt man gelb-weiße Kristalle, welche zweimal durch Säulenchromatographie (L = 23 cm, Ø = 5 cm, Cyclohexan : Ethylacetat 3 : 2; L = 22 cm, Ø = 4 cm, Cyclohexan : Ethylacetat 8 : 1) gereinigt wurden. 4-Nitrophenyl-3-chlor-2,2-dimethylpropanoat (**289**) (1.25 g, 5.2 mmol, 67%) wurde als weisses Kristallinat erhalten.





$C_{11}H_{12}NO_4Cl$  (257.67 g/mol):

**$^1H$  NMR** ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.47 (s, 6 H,  $C(CH_3)_2$ ), 3.74 (s, 2 H,  $CH_2Cl$ ), 7.27 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Ph}H$ ), 8.28 ( $m_c$ , 2 H,  $C_{Ph}H$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 23.2 (2 x  $C(CH_3)_2$ ), 45.4 ( $C(CH_3)_2$ ), 51.6 ( $CH_2Cl$ ), 122.5 (2 x  $C_{Ph}H$ ), 125.2 (2 x  $C_{Ph}H$ ), 145.5 ( $C_{Ph}NO_2$ ), 155.5 ( $C_{Ph}OCO$ ), 172.8 ( $C=O$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3117w, 3078w, 2988w, 2937w, 2856w, 1757s, 1614w, 1591m, 1518s, 1487w, 1464m, 1437w, 1371w, 1344s, 1302m, 1286w, 1232w, 1200s, 1136s, 1094s, 1005w, 968w, 945w, 920w, 897m, 854m, 829w, 762w, 743m, 719m, 685m, 650m.

**MS** (EI, 70 eV, ca. 150 °C)  $m/z$  (%): 257 (0.3), 139 (16.3), 121 (12.1), 119 (38.4), 109 (6.4), 93 (33.0), 92 (6.9), 91 (100,  $M^+$ ), 90 (5.9), 63 (6.8), 55 (41.3), 39 (5.3).

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 51.24 (51.27), H: 4.78 (4.69), N: 5.42 (5.44).

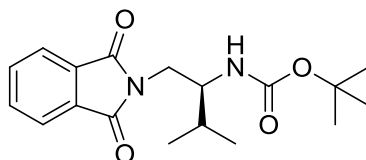
**DC**:  $R_f$  = 0.36 (Cyclohexan : Ethylacetat = 3 : 1).

# 11. Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplexe

## 11.1 Sulfonyl-Imidazolin-Ligandsynthesen

### (*S*)-*tert*-Butyl-1-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-3-methylbutan-2-ylcarbamat (**228**)<sup>[15]</sup>

Triphenylphosphin (4.26 g, 16.2 mmol) wurde zu einer Lösung von N-Boc-(L)-Valinol (3.0 g, 14.8 mmol) in THF (24 ml) zugegeben. Danach wurde das Phthalimid (2.39 g, 16.2 mmol) und THF (11 ml) zugegeben und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde das Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) (3.2 ml, 16.2 mmol) zugegeben und für ca. 16 h bei RT gerührt. Danach wurde die gelbe Reaktionslösung aufgearbeitet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (L = 25 cm, Ø = 5 cm, Hexan : Ethylacetat 8 : 2) gereinigt. (*S*)-*tert*-Butyl-1-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-3-methylbutan-2-ylcarbamat (**228**) (4.51 g, 13.6 mmol, 92%) wurde als weisser Feststoff erhalten.



C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (332.39 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.00 (d, 3 H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 1 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.02 (d, 3 H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.17 (s, 9 H, CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.83 (m<sub>c</sub>, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.70 (m, 2 H, NHCHCH<sub>2</sub>), 3.86 (m<sub>c</sub>, 1 H, NHCH), 4.52 (br d, 1 H, <sup>3</sup>J = 9.9 Hz, NHCH), 7.68 (dd, 2 H, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, <sup>4</sup>J = 3.0 Hz, 2 x C<sub>Ph</sub>H), 7.83 (dd, 2 H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, <sup>4</sup>J = 3.0 Hz, 2 x C<sub>Ph</sub>H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 17.9 (1 x CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.2 (1 x CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.0 (3 x CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.6 (CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 40.5 (NHCHCH<sub>2</sub>), 54.4 (NHCH), 79.0 (CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 123.2 (2 x C<sub>Ph</sub>H), 132.1 (2 x C<sub>Ph</sub>), 133.8 (2 x C<sub>Ph</sub>H), 155.9 (CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 168.5 (2 x PhC=O).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3360s, 2980m, 2953m, 2930m, 2868w, 1771w, 1711s, 1682s, 1514s, 1460w, 1429w, 1393s, 1364s, 1313m, 1288w, 1242m, 1169s, 1038m, 1010s, 957w, 920w, 789w, 719s.

MS (FAB, NBA) *m/z* (%): 334 (5.6), 333 (24.5), 278 (10.1), 277 (47.6), 259 (6.0), 234 (16.9), 233 (100, M<sup>+</sup>), 231 (5.3), 216 (6.8), 189 (6.1), 172 (11.4), 161 (6.7), 160 (41.0), 148 (6.2), 116 (14.0), 72 (15.3), 57 (34.6), 41 (6.8).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 64.91 (65.04), H: 7.40 (7.28), N: 8.49 (8.43).

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +36.8 (c = 0.51, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

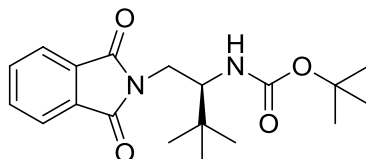
Smp: 141.5 °C.

DC: R<sub>f</sub> = 0.23 (Cyclohexan : Ethylacetat = 8 : 2).

### (*S*)-*tert*-Butyl-1-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-3,3-dimethylbutan-2-ylcarbamat (**229**)<sup>[15]</sup>

Triphenylphosphin (2.66 g, 10.1 mmol) wurde zu einer Lösung von N-Boc-L-Leucinol (2.0 g, 9.2 mmol) in THF (20 ml) zugegeben. Danach wurde das Phthalimid (1.49 g, 10.1 mmol) und THF (5 ml) zugegeben. Anschließend wurde das DIAD (2.0 ml, 10.1 mmol) zugegeben und für ca. 18 h bei RT gerührt. Danach wurde die gelbe Reaktionslösung aufgearbeitet. Das

Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (L = 26 cm, Ø = 4.5 cm, Hexan : Ethylacetat 8 : 2) gereinigt. (*S*)-*tert*-Butyl-1-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)-3,3-dimethylbutan-2-ylcarbammat (**229**) (2.97 g, 8.6 mmol, 93%) wurde als weisser Feststoff erhalten.



C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (346.42 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.02 (s, 9 H, CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.11 (s, 9 H, CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.62 (m<sub>c</sub>, 1 H, NHCH), 3.81 (m<sub>c</sub>, 2 H, NHCHCH<sub>2</sub>), 4.46 (br d, 1 H, <sup>3</sup>J = 10.6 Hz, NHCH), 7.67 (dd, 2 H, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, <sup>4</sup>J = 3.0 Hz, C<sub>Ph</sub>H), 7.82 (dd, 2 H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, <sup>4</sup>J = 3.0 Hz, C<sub>Ph</sub>H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 26.4 (3 x CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.9 (3 x CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.6 (CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.6 (NHCHCH<sub>2</sub>), 57.5 (NHCH), 78.9 (CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 123.1 (2 x C<sub>Ph</sub>H), 132.1 (2 x C<sub>Ph</sub>H), 133.7 (2 x C<sub>Ph</sub>H), 156.0 (CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 168.5 (2 x PhC=O).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3333s, 2964m, 2870w, 1774w, 1697s, 1469w, 1439w, 1402s, 1360s, 1170s, 1107s, 1049s, 1001m, 903m, 721s.

MS (FAB, NBA) *m/z* (%): 693 (7.5), 369 (18.5), 348 (9.4), 347 (40.5), 292 (16.2), 291 (90.5), 273 (6.9), 248 (24.0), 247 (100, M<sup>+</sup>), 230 (12.0), 189 (19.7), 186 (15.4), 176 (7.4), 174 (5.2), 161 (8.8), 160 (60.4), 148 (8.2), 137 (7.8), 130 (21.2), 86 (19.3), 83 (6.1), 57 (48.6), 41 (9.2).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 65.82 (65.88), H: 7.64 (7.56), N: 8.13 (8.09).

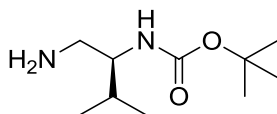
$[\alpha]_D^{20}$ : +37.4 (c = 0.53, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Smp: 150.7 °C.

DC: *R<sub>f</sub>* = 0.47 (Cyclohexan : Ethylacetat = 6 : 4).

### (*S*)-*tert*-Butyl-1-amin-3-methylbutan-2-ylcarbammat (**230**)<sup>[15]</sup>

Hydrazin-Monohydrat (0.35 ml, 7.07 mmol) wurde zu einer Lösung von (*S*)-*tert*-Butyl-1-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)-3-methylbutan-2-ylcarbammat (**228**) (1.07 g, 3.21 mmol) in Methanol (30 ml) zugegeben und für ca. 16 h bei RT gerührt. Danach wurde zur weissen Suspension nochmals Hydrazin-Monohydrat (65 µl, 1.29 mmol) zugegeben und weitere 2 h unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde aufgearbeitet, die weisse Suspension wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Dabei ist ein Rückstand entstanden, welcher in Dichlormethan aufgeschlämmt und abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und danach wurde der entstandene Rückstand nochmals in Dichlormethan aufgeschlämmt und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt, bis am Schluss ein leicht gelbliches Öl zurück geblieben ist. (*S*)-*tert*-Butyl-1-amin-3-methylbutan-2-ylcarbammat (**230**) (0.51 g, 2.52 mmol, 78%) wurde als gelbliches Öl erhalten.



C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (202.30 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.89 (d, 3 H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.92 (d, 3 H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.27 (br s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 1.44 (s, 9 H, CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.74 (m<sub>c</sub>, 1 H,

## Experimenteller Teil

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 2.60 (*dd*, 1 H,  $^3J = 7.8$  Hz,  $J = 13.2$  Hz,  $\text{CHHNH}_2$ ), 2.79 (*dd*, 1 H,  $^3J = 4.3$  Hz,  $J = 13.2$  Hz,  $\text{CHHNH}_2$ ), 3.36 (*m*, 1 H,  $\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ ), 4.52 (*d*, 1 H,  $^3J = 7.6$  Hz,  $\text{NHCH}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 18.1$  (1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.5 (1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.4 (3 x  $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 44.0 ( $\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ ), 58.6 ( $\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ ), 79.1 ( $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 156.4 ( $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3310s, br, 2962s, 2930m, 2874w, 1712m, 1686s, 1522s, 1456w, 1389s, 1364s, 1319w, 1279w, 1242m, 1159s, 1009w, 777w, 669m.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 405 (7.8), 386 (10.9), 204 (12.8), 203 (99.3), 148 (8.7), 147 (100,  $\text{M}^+$ ), 130 (5.3), 103 (18.8), 86 (10.8), 72 (9.3), 57 (26.9), 41 (8.1).

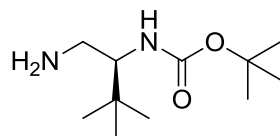
EA [gefunden (berechnet)]: C: 59.29 (59.37), H: 10.83 (10.96), N: 13.84 (13.85).

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-15.3$  ( $c = 1.07$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Smp:  $111.9$  °C.

### (*S*)-*tert*-Butyl-1-amin-3,3-dimethylbutan-2-ylcarbamat (**231**)<sup>[15]</sup>

Hydrazin-Monohydrat (0.60 ml, 12.4 mmol) wurde zu einer Lösung von (*S*)-*tert*-Butyl-1-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)-3,3-dimethylbutan-2-ylcarbamat (**229**) (2.88 g, 8.28 mmol) in Methanol (60 ml) zugegeben und für ca. 18 h bei RT gerührt. Danach wurde zur weissen Suspension nochmals Hydrazin-Monohydrat (161  $\mu\text{l}$ , 3.31 mmol) zugegeben und weitere 3 h unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde danach aufgearbeitet, die weisse Suspension wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und danach wurde der entstandene Rückstand nochmals in Dichlormethan aufgeschlämmt und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt, bis am Schluss ein leicht gelbliches Öl zurück geblieben ist. (*S*)-*tert*-Butyl-1-amin-3,3-dimethylbutan-2-ylcarbamat (**231**) (1.30 g, 5.99 mmol, 72%) wurde als gelbliches Öl erhalten.



$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$  (216.32 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 0.89$  (*s*, 9 H,  $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.34 (*s*, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 1.44 (*s*, 9 H,  $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.38 (*dd*, 1 H,  $^3J = 10.3$  Hz,  $J = 13.4$  Hz,  $\text{CHHNH}_2$ ), 2.94 (*dd*, 1 H,  $^3J = 3.3$  Hz,  $J = 13.4$  Hz,  $\text{CHHNH}_2$ ), 3.32 (*td*, 1 H,  $^3J = 10.3$  Hz,  $J = 3.3$  Hz,  $\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ ), 4.42 (*d*, 1 H,  $^3J = 9.8$  Hz,  $\text{NHCH}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 26.6$  (3 x  $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.4 (3 x  $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.2 ( $\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$ ), 42.4 ( $\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ ), 62.4 ( $\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ ), 79.1 ( $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 156.8 ( $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3360w, 3198w, br, 2964m, 2934w, 2870w, 1703s, 1543s, 1474w, 1456w, 1389w, 1364s, 1340w, 1265m, 1244s, 1167s, 1053m, 1001m, 910m, 874w, 688m.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 433 (5.1), 347 (7.7), 247 (12.7), 218 (13.5), 217 (100,  $\text{M}^+$ ), 162 (8.0), 161 (88.7), 160 (9.4), 130 (7.2), 117 (17.6), 86 (10.2), 57 (24.4), 41 (5.1).

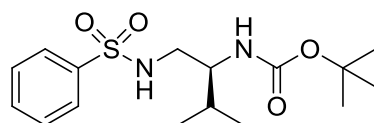
EA [gefunden (berechnet)]: C: 60.92 (61.08), H: 10.62 (11.18), N: 12.60 (12.95).

$[\alpha]_D^{20}$ :  $+6.5$  ( $c = 0.51$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Smp:  $69.2$  °C.

**(S)-tert-Butyl-3-methyl-1-(phenylsulfonamid)butan-2-ylcarbamat (232)**<sup>[15a]</sup>

(S)-tert-Butyl-1-amin-3-methylbutan-2-ylcarbamat (**230**) (1.0 g, 4.94 mmol) wurde in Dichlormethan (40 ml) gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dazu wurde Benzensulfonylchlorid (0.7 ml, 5.44 mmol) und Triethylamin (1.1 ml, 7.91 mmol) gegeben. Das gelbliche Reaktionsgemisch wurde für ca. 16 h gerührt, wobei die Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf RT gestiegen ist. Danach wurde die dunkelgelbe Reaktionslösung aufgearbeitet, es wurde Dichlormethan (100 ml) und 0.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (200 ml) zugegeben und extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Dichlormethan (2 x 100 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der Reinigung durch Säulenchromatographie (L = 23 cm,  $\varnothing = 4\text{ cm}$ , Cyclohexan : Aceton = 9 : 1, 8 : 2) wurde (S)-tert-Butyl-3-methyl-1-(phenylsulfonamid)butan-2-ylcarbamat (**232**) (1.34 g, 3.90 mmol, 79%) als leicht gelbliches Öl erhalten.



$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  (342.45 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 0.86$  (t, 6 H,  $^3J = 6.7\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.42 (s, 9 H,  $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.73 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.94 (m, 1 H,  $\text{NHCHCHH}$ ), 3.07 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{NHCHCHH}$ ), 3.40 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{NHCH}$ ), 4.52 (br d, 1 H,  $^3J = 8.6\text{ Hz}$ ,  $\text{NHCH}$ ), 5.40 (br s, 1 H,  $\text{NHSO}_2$ ), 7.50 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (meta)), 7.57 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (para)), 7.85 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (ortho)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 18.1$  (1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.2 (1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.3 (3 x  $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 46.0 ( $\text{CH}_2\text{NHSO}_2$ ), 55.3 ( $\text{CHCH}_2\text{NHSO}_2$ ), 79.9 ( $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 127.0 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (ortho)), 129.1 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (meta)), 132.5 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (para)), 139.8 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$  (ipso)), 156.6 ( $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3366m, 3285m, 2970m, 2932w, 2877w, 1686s, 1518s, 1447w, 1389w, 1364m, 1329s, 1317m, 1246m, 1157s, 1094s, 1072m, 1051w, 999w, 986w, 885m, 860w, 762m, 754m, 721s, 687s.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 685 (8.3), 343 (19.6), 289 (5.3), 288 (13.3), 287 (85.9), 269 (17.1), 245 (6.7), 244 (16.9), 243 (100,  $\text{M}^+$ ), 172 (14.3), 170 (19.5), 141 (11.9), 137 (8.0), 116 (18.3), 72 (20.1), 57 (27.5).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 56.13 (56.12), H: 7.60 (7.65), N: 8.21 (8.18).

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-13.6$  ( $c = 0.99$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Smp:  $74.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

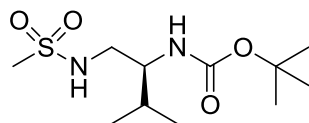
DC:  $R_f = 0.40$  (Cyclohexan : Aceton = 6 : 4).

**(S)-tert-Butyl-3-methyl-1-(methylsulfonamid)butan-2-ylcarbamat (234)**<sup>[15a]</sup>

(S)-tert-Butyl-1-amin-3-methylbutan-2-ylcarbamat (**230**) (457 mg, 2.26 mmol) wurde in Dichlormethan (45 ml) gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dazu wurde Methansulfonylchlorid (175  $\mu\text{l}$ , 2.26 mmol) und Triethylamin (0.5 ml, 3.61 mmol) gegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das gelbliche Reaktionsgemisch wurde für ca. 16 h bei RT gerührt. Danach wurde die gelbe Reaktionslösung aufgearbeitet, es wurde Dichlormethan (100 ml) und 0.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (100 ml) zugegeben und extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Dichlormethan (2 x 100 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

## Experimenteller Teil

Nach der Reinigung durch Säulenchromatographie (L = 22 cm, Ø = 3.5 cm, Cyclohexan : Ethylacetat = 8 : 2, 7 : 3) wurde (*S*)-*tert*-Butyl-3-methyl-1-(methylsulfonamid)butan-2-ylcarbamat (**234**) (571 mg, 2.04 mmol, 90%) als leicht gelbliches Öl erhalten.



C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (280.38 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.92 (d, 3 H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.95 (d, 3 H, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 1 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44 (s, 9 H, CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.79 (m, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.95 (s, 3 H, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.10 (m, 1 H, SO<sub>2</sub>NHCHH), 3.27 (m, 1 H, SO<sub>2</sub>NHCHH), 3.51 (m, 1 H, NHCH), 4.61 (br d, 1 H, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, NHCH), 5.08 (br s, 1 H, NHSO<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 18.1 (1 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.3 (1 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.3 (3 x CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 40.4 (SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 45.9 (CH<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>), 55.7 (CHCH<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>), 79.9 (CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 156.6 (CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3346s, 3319m, 2964m, 2930w, 2876w, 1684s, 1526s, 1441m, 1391w, 1364w, 1313s, 1294s, 1246m, 1234m, 1171m, 1151s, 1142s, 1119m, 1095m, 1055m, 1021m, 976m, 879w, 852m, 754s, 677s.

MS (FAB, NBA) *m/z* (%): 561 (9.5), 281 (17.2), 227 (6.4), 226 (9.4), 225 (100, M<sup>+</sup>), 207 (18.8), 183 (5.0), 182 (8.5), 181 (82.5), 172 (10.0), 137 (11.1), 129 (9.6), 116 (16.5), 108 (21.4), 72 (22.4), 57 (41.4), 41 (9.6).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 47.22 (47.12), H: 8.49 (8.63), N: 10.08 (9.99).

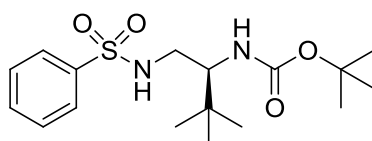
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -12.7 (c = 0.99, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Smp: 119.5 °C.

DC: *R*<sub>f</sub> = 0.40 (Cyclohexan : Aceton = 6 : 4).

### (*S*)-*tert*-Butyl-3,3-dimethyl-1-(phenylsulfonamid)butan-2-ylcarbamat (**233**)<sup>[15a]</sup>

(*S*)-*tert*-Butyl-1-amin-3,3-dimethylbutan-2-ylcarbamat (**231**) (400 mg, 1.85 mmol) wurde in Dichlormethan (16 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dazu wurde Benzensulfonylchlorid (0.26 ml, 2.03 mmol) und Triethylamin (0.41 ml, 2.96 mmol) gegeben. Das gelbliche Reaktionsgemisch wurde für ca. 16 h gerührt, wobei die Temperatur von -78 °C auf RT gestiegen ist. Danach wurde nochmals Benzensulfonylchlorid (0.13 ml, 1.02 mmol) und Triethylamin (0.21 ml, 1.48 mmol) zugegeben und weitere 3 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die dunkelgelbe Reaktionslösung aufgearbeitet, es wurde Dichlormethan (100 ml) und 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (100 ml) zugegeben und extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Dichlormethan (2 x 100 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der Reinigung durch Säulenchromatographie (L = 23 cm, Ø = 3.5 cm, Cyclohexan : Ethylacetat = 8 : 2, 2 : 1) wurde (*S*)-*tert*-Butyl-3,3-dimethyl-1-(phenylsulfonamid)-butan-2-ylcarbamat (**233**) (524 mg, 1.47 mmol, 79%) als leicht gelbliches Öl erhalten.



C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (356.48 g/mol):



**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.85 (s, 9 H,  $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.44 (s, 9 H,  $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.83 (td, 1 H,  $^3J$  = 11.6 Hz,  $J$  = 5.1 Hz,  $\text{SO}_2\text{NHCHH}$ ), 3.20 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{SO}_2\text{NHCHH}$ ), 3.37 (td, 1 H,  $^3J$  = 10.1 Hz,  $J$  = 2.7 Hz,  $\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}$ ), 4.52 (br d, 1 H,  $^3J$  = 9.6 Hz,  $\text{NHCH}$ ), 5.28 (br s, 1 H,  $\text{NHSO}_2$ ), 7.51 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (meta)), 7.57 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (para)), 7.85 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (ortho)).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 26.4 (3 x  $\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.3 (3 x  $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.7 ( $\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$ ), 44.6 ( $\text{CH}_2\text{NHSO}_2$ ), 58.4 ( $\text{CHCH}_2\text{NHSO}_2$ ), 80.0 ( $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 127.0 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (ortho)), 129.0 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (meta)), 132.5 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (para)), 140.0 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$  (ipso)), 157.0 ( $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3375m, 3248m, br, 2966m, 2934w, 2870w, 1693s, 1520s, 1474w, 1448m, 1418w, 1391w, 1366m, 1329s, 1312w, 1283m, 1248m, 1161s, 1115w, 1095m, 1067m, 1047w, 1016w, 993w, 792m, 750s, 727s, 687s, 642s.

**MS** (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 713 (5.0), 357 (13.6), 302 (10.7), 301 (64.4), 283 (16.4), 259 (6.1), 258 (11.6), 257 (100,  $\text{M}^+$ ), 186 (10.8), 170 (23.2), 141 (11.3), 137 (5.9), 130 (17.7), 86 (16.7), 57 (26.6), 41 (5.1).

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 57.30 (57.28), H: 8.00 (7.92), N: 7.89 (7.86).

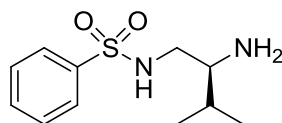
$[\alpha]_D^{20}$ : -11.8 ( $c$  = 0.53,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Smp**: 137.7 °C.

**DC**:  $R_f$  = 0.16 (Cyclohexan : Ethylacetat = 2 : 1).

### (S)-N-(2-Amin-3-methylbutyl)benzensulfonamid (**235**)

Das (S)-tert-Butyl-3-methyl-1-(phenylsulfonamido)butan-2-ylcarbammat (**232**) (462 mg, 1.35 mmol) wurde in einer 4 M HCl-Lösung in Dioxan (5.1 ml) gelöst und die gelbliche Reaktionslösung für ca. 16 h bei RT gerührt. Danach wurde die gelbe Reaktionslösung aufgearbeitet, das Lösungsmittel wurde am HV entfernt und der entstandene weisse feste Rückstand wurde in Wasser (50 ml) gelöst. Die Lösung wurde mit Diethylether (100 ml) und ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (100 ml) versetzt und extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Diethylether (2 x 100 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. (S)-N-(2-Amin-3-methylbutyl)benzensulfonamid (**235**) (297 mg, 1.23 mmol, 91%) wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten.



$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (242.34 g/mol):

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.83 (d, 6 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.49 (oct, 1 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.24 (br. s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 2.46 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CHNH}_2$ ), 2.59 (dd, 1 H,  $^3J$  = 12.0 Hz,  $J$  = 9.2 Hz,  $\text{NHCHHCHNH}_2$ ), 3.06 (dd, 1 H,  $^3J$  = 12.0 Hz,  $J$  = 3.8 Hz,  $\text{NHCHHCHNH}_2$ ), 7.51 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (meta)), 7.57 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (para)), 7.86 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (ortho)).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 17.9 (1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.1 (1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 46.7 ( $\text{CH}_2\text{CHNH}_2$ ), 56.2 ( $\text{CHNH}_2$ ), 127.0 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (ortho)), 129.0 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (meta)), 132.5 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (para)), 139.9 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$  (ipso)).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3369w, 3304w, 3065w, 2955m, 2874m, 2735w, 1587w, 1466m, 1445m, 1389w, 1369w, 1308s, 1146s, 1115w, 1094s, 1070s, 1026w, 993w, 968w, 951w, 922w, 885s, 870m, 756s, 713s, 688s, 617w.

## Experimenteller Teil

**MS** (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 484 (5.2), 376 (5.4), 252 (5.3), 245 (6.3), 244 (15.3), 243 (100,  $M^+$ ), 170 (16.1), 141 (9.9), 72 (25.6).

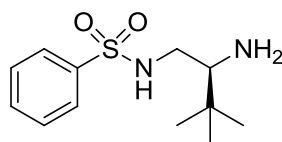
**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 54.49 (54.52), H: 7.56 (7.49), N: 11.46 (11.56).

$[a]_D^{20}$ : +38.0 ( $c = 0.56$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Smp**: 47.8 °C.

### (S)-N-(2-Amin-3,3-dimethylbutyl)benzensulfonamid (236)

(S)-*tert*-Butyl-3,3-dimethyl-1-(phenylsulfonamid)butan-2-ylcarbamat (**233**) (463 mg, 1.30 mmol) wurde in einer 4 M HCl-Lösung in Dioxan (5.0 ml) gelöst und die gelbe Reaktionslösung für ca. 16 h bei RT gerührt. Danach wurde die gelbe Reaktionslösung aufgearbeitet, das Lösungsmittel wurde am HV entfernt und der entstandene weisse Rückstand wurde in Wasser (ca. 50 ml) gelöst. Die Lösung wurde mit Diethylether (100 ml) und ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (100 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Diethylether (2 x 100 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. (S)-N-(2-Amin-3,3-dimethylbutyl)benzensulfonamid (**236**) (312 mg, 1.22 mmol, 94%) wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten.



$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (256.36 g/mol):

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 0.80$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.15 (br. s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 2.29 (dd, 1 H,  $^3J = 10.8$  Hz,  $J = 3.3$  Hz,  $\text{CHHCHNH}_2$ ), 2.44 (t, 1 H,  $^3J = 11.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CHNH}_2$ ), 3.20 (dd, 1 H,  $^3J = 11.6$  Hz,  $J = 3.3$  Hz,  $\text{CHHCHNH}_2$ ), 7.52 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (meta)), 7.58 ( $m_c$ , 1 H, 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (para)), 7.87 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (ortho)).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 25.9$  (3 x  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 44.4 ( $\text{CH}_2\text{CHNH}_2$ ), 59.6 ( $\text{CHNH}_2$ ), 127.0 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (ortho)), 129.0 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (meta)), 132.5 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (para)), 139.9 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$  (ipso)).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3375w, 3306w, 3061w, 2949m, 2868w, 2741w, 1583w, 1479m, 1443m, 1367w, 1313s, 1150s, 1121w, 1095s, 1072m, 1034w, 987w, 962w, 924m, 881m, 750s, 714s, 687s, 621w.

**MS** (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 513 (5.4), 390 (10.5), 267 (8.2), 259 (6.8), 258 (15.4), 257 (100,  $M^+$ ), 170 (19.3), 141 (9.9), 86 (17.0), 77 (5.5), 57 (5.5).

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 56.23 (56.22), H: 7.95 (7.86), N: 10.80 (10.93).

$[a]_D^{20}$ : +60.2 ( $c = 0.67$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

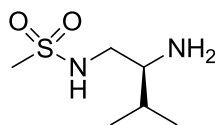
**Smp**: 79.7 °C.

### (S)-N-(2-Amin-3-methylbutyl)methansulfonamid (237)

(S)-*tert*-Butyl-3-methyl-1-(methylsulfonamid)butan-2-ylcarbamate (**234**) (543 mg, 1.94 mmol) wurde in einer 4 M HCl-Lösung in Dioxan (7.3 ml) gelöst und die gelbe Reaktionslösung für ca. 4 h bei RT gerührt. Danach wurde die gelbe Reaktionslösung aufgearbeitet, das Lösungsmittel wurde am HV entfernt und der weisse Rückstand wurde in Wasser (20 ml) gelöst. Die Lösung wurde mit Diethylether (100 ml) und ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (100 ml) versetzt und extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Diethylether (2 x 80 ml)



gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. (*S*)-*N*-(2-Amin-3-methylbutyl)methansulfonamid (**237**) (162 mg, 0.90 mmol, 46%) wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

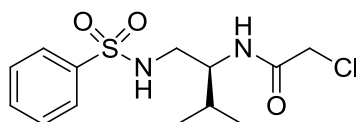


$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (180.27 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.92 (*dd*, 6 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $J$  = 3.5 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.59 (*oct*, 1 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.41 (*br.s*, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 2.59 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CHNH}_2$ ), 2.81 (*dd*, 1 H,  $^3J$  = 12.1 Hz,  $J$  = 9.6 Hz,  $\text{CHHCHNH}_2$ ), 2.96 (*s*, 3 H,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ), 3.21 (*dd*, 1 H,  $^3J$  = 12.1 Hz,  $J$  = 3.5 Hz,  $\text{CHHCHNH}_2$ ).

### (*S*)-2-Chlor-*N*-(3-methyl-1-(phenylsulfonamid)butan-2-yl)acetamid (**238**)

(*S*)-*N*-(2-Amin-3-methylbutyl)benzensulfonamid (**235**) (500 mg, 2.06 mmol) wurde in Dichlormethan (20 ml) gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Dazu wurde das 2-Chloracetylchlorid (164  $\mu\text{l}$ , 2.06 mmol) und Triethylamin (0.46 ml, 3.30 mmol) gegeben. Das gelbliche Reaktionsgemisch wurde für ca. 16 h gerührt, wobei die Temperatur von  $-78^\circ\text{C}$  auf RT gestiegen ist. Danach wurde die leicht gelbliche Reaktionslösung aufgearbeitet, es wurde Dichlormethan (100 ml) und 0.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (100 ml) zugegeben und extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Dichlormethan (2 x 100 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der Reinigung durch Säulenchromatographie ( $L$  = 22 cm,  $\varnothing$  = 3.5 cm, Hexan : Ethylacetat = 2 : 1, 1 : 1) wurde (*S*)-2-Chlor-*N*-(3-methyl-1-(phenylsulfonamid)butan-2-yl)acetamid (**238**) (585 mg, 1.83 mmol, 89%) als weisser Feststoff erhalten.



$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$  (318.82 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.90 (*dd*, 6 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $^4J$  = 2.8 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.85 (*oct*, 1 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.09 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $\text{SO}_2\text{NHCH}_2$ ), 3.77 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}$ ), 4.03 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 5.49 (*t*, 1 H,  $^3J$  = 6.2 Hz,  $\text{SO}_2\text{NH}$ ), 6.64 (*d*, 1 H,  $^3J$  = 9.2 Hz,  $\text{CONH}$ ), 7.52 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (*meta*)), 7.58 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (*para*)), 7.85 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (*ortho*)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 18.2 (1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.3 (1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 42.7 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 45.1 ( $\text{CH}_2\text{NHSO}_2$ ), 54.8 ( $\text{CHCH}_2\text{NHSO}_2$ ), 126.9 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (*ortho*)), 129.2 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (*meta*)), 132.7 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (*para*)), 139.8 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$  (*ipso*)), 167.0 ( $\text{NC=O}$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3290s, br, 3067w, 2978w, 2961w, 2878w, 1666s, 1647s, 1543s, 1445s, 1408w, 1310s, 1259w, 1238m, 1157s, 1097s, 1078m, 1053m, 945w, 899w, 870m, 837m, 773w, 752s, 719s, 687s.

**MS** (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 637 (5.2), 322 (6.6), 321 (38.8), 320 (17.9), 319 (100,  $\text{M}^+$ ), 170 (13.8), 164 (5.7), 162 (14.5), 150 (5.2), 148 (13.3), 141 (10.0), 137 (10.2), 114 (5.4), 77 (8.4), 72 (8.9).

## Experimenteller Teil

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 49.08 (48.98), H: 6.06 (6.01), N: 8.80 (8.79).

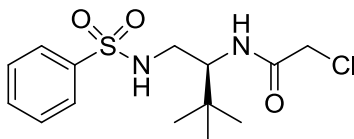
$[a]_D^{20}$ : -4.6 ( $c = 0.57$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Smp**: 74.7 °C.

**DC**:  $R_f = 0.18$  (Hexan : Ethylacetat = 1 : 1).

### (S)-2-Chlor-N-(3,3-dimethyl-1-(phenylsulfonamid)butan-2-yl)acetamid (**239**)

(S)-N-(2-Amin-3,3-dimethylbutyl)benzensulfonamid (**236**) (332 mg, 1.30 mmol) wurde in Dichlormethan (20 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dazu wurde das 2-Chloracetylchlorid (103 µl, 1.30 mmol) und Triethylamin (0.29 ml, 2.07 mmol) gegeben. Die gelbliche Reaktionslösung wurde für ca. 18 h gerührt, wobei die Temperatur von -78 °C auf RT gestiegen ist. Danach wurde die leicht rosa Reaktionslösung aufgearbeitet, es wurde Dichlormethan (100 ml) und 0.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (100 ml) zugegeben und extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Dichlormethan (2 x 100 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der Reinigung durch Säulenchromatographie (L = 22 cm, Ø = 3.5 cm, Cyclohexan : Ethylacetat = 2 : 1) wurde (S)-2-Chlor-N-(3,3-dimethyl-1-(phenylsulfonamid)butan-2-yl)acetamid (**239**) (318 mg, 0.96 mmol, 74%) als weisser Feststoff erhalten.



$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$  (332.85 g/mol):

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 0.91$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.00 (ddd, 1 H,  $J = 12.8$  Hz,  $J = 10.4$  Hz,  $^3J = 6.4$  Hz,  $\text{SO}_2\text{NHCHH}$ ), 3.29 (ddd, 1 H,  $J = 12.8$  Hz,  $J = 4.4$  Hz,  $J = 3.2$  Hz,  $\text{SO}_2\text{NHCHH}$ ), 3.75 (td, 1 H,  $^3J = 6.4$  Hz,  $J = 3.0$  Hz,  $\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}$ ), 4.04 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 5.11 (br s, 1 H,  $\text{SO}_2\text{NH}$ ), 6.52 (d, 1 H,  $^3J = 8.8$  Hz,  $\text{CONH}$ ), 7.52 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (meta)), 7.59 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (para)), 7.85 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (ortho)).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 26.4$  (3 x  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 42.7 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 44.4 ( $\text{CH}_2\text{NHSO}_2$ ), 57.6 ( $\text{CHCH}_2\text{NHSO}_2$ ), 126.9 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (ortho)), 129.1 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (meta)), 132.7 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$  (para)), 140.1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$  (ipso)), 167.2 (NCO).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3406m, 3198m, br, 3063w, 2970m, 2872w, 1664s, 1539s, 1445m, 1406w, 1371w, 1335s, 1304m, 1267w, 1165s, 1080s, 1070m, 927m, 854m, 781w, 764s, 733s, 690s, 634w.

**MS** (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 335 (39.2), 334 (16.8), 333 (100,  $\text{M}^+$ ), 307 (6.0), 176 (6.1), 170 (14.0), 162 (10.1), 137 (7.9).

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 50.45 (50.52), H: 6.43 (6.36), N: 8.33 (8.42).

$[a]_D^{20}$ : -3.7 ( $c = 0.55$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

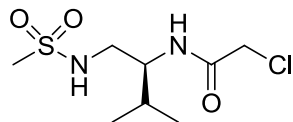
**Smp**: 105.8 °C.

**DC**:  $R_f = 0.24$  (Hexan : Ethylacetat = 1 : 1).

### (S)-2-Chlor-N-(3-methyl-1-(methylsulfonamid)butan-2-yl)acetamid (**240**)

(S)-N-(2-Amin-3-methylbutyl)methansulfonamid (**237**) (148 mg, 0.82 mmol) wurde in Dichlormethan (12 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dazu wurde das 2-Chloracetylchlorid (66 µl, 0.82 mmol) und Triethylamin (0.18 ml, 1.32 mmol) gegeben. Das gelbliche Reaktionsgemisch wurde für ca. 16 h gerührt, wobei die Temperatur von -78 °C auf RT

gestiegen ist. Danach wurde die leicht gelbliche Reaktionslösung aufgearbeitet, es wurde Dichlormethan (100 ml) und 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (100 ml) zugegeben und extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Dichlormethan (2 x 100 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der Reinigung durch Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 3 cm, Cyclohexan : Ethylacetat = 2 : 1, 1 : 1) wurde (*S*)-2-Chlor-*N*-(3-methyl-1-(methylsulfonamid)butan-2-yl)acetamid (**240**) (156 mg, 0.61 mmol, 74%) als weisser Feststoff erhalten.



C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (256.75 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.98 (t, 6 H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.89 (oct, 1 H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.96 (s, 3 H, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.21 (ddd, 1 H, J = 13.6 Hz, J = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, SO<sub>2</sub>NHCHH), 3.35 (ddd, 1 H, J = 13.6 Hz, J = 5.6 Hz, J = 4.0 Hz, SO<sub>2</sub>NHCHH), 3.86 (m<sub>c</sub>, 1 H, SO<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH), 4.10 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>Cl), 4.96 (t, 1 H, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, SO<sub>2</sub>NH), 6.65 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, CONH).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 18.1 (1 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.3 (1 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 40.7 (SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 42.8 (CH<sub>2</sub>Cl), 45.2 (CH<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>), 55.1 (CHCH<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>), 167.0 (NC=O).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3286s, 3084w, 2966w, 2876w, 1668s, 1649s, 1545s, 1441m, 1416m, 1373w, 1306s, 1259w, 1231m, 1130s, 1101m, 1045m, 978m, 922w, 860w, 831w, 773m, 750m, 712s, 683s.

MS (FAB, NBA) *m/z* (%): 515 (5.5), 513 (7.0), 259 (37.1), 258 (11.2), 257 (100, M<sup>+</sup>), 162 (5.8), 148 (9.6), 137 (11.8), 108 (9.4).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 37.61 (37.43), H: 6.59 (6.67), N: 10.87 (10.91).

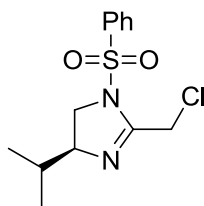
[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -10.5 (c = 0.55, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Smp: 144.2 °C.

DC: *R*<sub>f</sub> = 0.18 (Hexan : Ethylacetat = 1 : 1).

### (*S*)-2-(Chlormethyl)-4-isopropyl-1-(phenylsulfonyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (**241**)<sup>[16]</sup>

Triphenylphosphinoxid (698 mg, 2.51 mmol) wurde in Dichlormethan (4 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wurde Trifluoromethansulfonsäureanhydrid (211 µl, 1.25 mmol) gegeben und ca. 10 min bei 0 °C gerührt, bis es eine Lösung geworden ist. Danach wurde eine Lösung von (*S*)-2-Chlor-*N*-(3-methyl-1-(phenylsulfonamid)butan-2-yl)acetamid (**238**) (266 mg, 0.84 mmol) in Dichlormethan (2 ml) zugegeben und mit Dichlormethan (2.4 ml) nachgespült. Nach ca. 1.5 h bei 0 °C wurde das gelblich-braune Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Die Reaktion wurde mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 ml) gequench und mit Dichlormethan (100 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Dichlormethan (2 x 80 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der Reinigung durch Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 3.5 cm, Cyclohexan : Ethylacetat = 2 : 1) wurde (*S*)-2-(Chlormethyl)-4-isopropyl-1-(phenylsulfonyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (**241**) (125 mg, 0.42 mmol, 50%) als leicht bräunlicher Feststoff erhalten.



$C_{13}H_{17}ClN_2O_2S$  (300.50 g/mol):

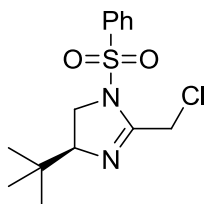
$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.72 (d, 3 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1 x  $CH(CH_3)_2$ ), 0.81 (d, 3 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1 x  $CH(CH_3)_2$ ), 1.85 ( $m_c$ , 1 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 3.40 (td, 1 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $J$  = 1.6 Hz,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 3.75 ( $m_c$ , 2 H,  $SO_2NCH_2$ ), 4.54 (d, 2 H,  $J$  = 0.8 Hz,  $CH_2Cl$ ), 7.55 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $C_{Ph}H$  (meta)), 7.66 ( $m_c$ , 1 H,  $C_{Ph}H$  (para)), 7.90 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $C_{Ph}H$  (ortho)).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 17.4 (1 x  $CH(CH_3)_2$ ), 18.0 (1 x  $CH(CH_3)_2$ ), 32.5 ( $CH(CH_3)_2$ ), 38.2 ( $SO_2NCH_2$ ), 50.6 ( $CH_2Cl$ ), 69.9 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 127.3 (2 x  $C_{Ph}H$  (ortho)), 129.3 (2 x  $C_{Ph}H$  (meta)), 133.7 ( $C_{Ph}H$  (para)), 137.6 ( $C_{Ph}$  (ipso)), 153.2 (NC=N).

DC:  $R_f$  = 0.36 (Cyclohexan : Ethylacetat = 1 : 1).

## (S)-4-tert-Butyl-2-(chloromethyl)-1-(phenylsulfonyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (**242**)<sup>[16]</sup>

Triphenylphosphinoxid (577 mg, 2.07 mmol) wurde in Dichlormethan (4 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wurde das Trifluoromethansulfonsäureanhydrid (174  $\mu$ l, 1.04 mmol) gegeben und ca. 10 min bei 0 °C gerührt, bis es eine Lösung geworden ist. Danach wurde eine Lösung von (S)-2-Chlor-N-(3,3-dimethyl-1-(phenylsulfonyl)butan-2-yl)acetamid (**239**) (230 mg, 0.69 mmol) in Dichlormethan (1 ml) zugegeben und mit Dichlormethan (2 ml) nachgespült. Nach ca. 2 h bei 0 °C wurde das leicht trübe Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Die Reaktion wurde mit ges.  $NaHCO_3$ -Lösung (100 ml) gequench und mit Dichlormethan (100 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Dichlormethan (2 x 80 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $MgSO_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der Reinigung durch Säulenchromatographie (L = 23 cm,  $\varnothing$  = 3.5 cm, Cyclohexan : Ethylacetat = 2 : 1) wurde (S)-4-tert-Butyl-2-(chloromethyl)-1-(phenylsulfonyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (**242**) (121 mg, 0.38 mmol, 56%) als weisser Feststoff erhalten.



$C_{14}H_{19}ClN_2O_2S$  (314.83 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.74 (s, 9 H,  $C(CH_3)_3$ ), 3.47 ( $m_c$ , 1 H,  $CHC(CH_3)_2$ ), 3.70 ( $m_c$ , 2 H,  $SO_2NCH_2$ ), 4.55 (d, 2 H,  $J$  = 0.8 Hz,  $CH_2Cl$ ), 7.57 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $C_{Ph}H$  (meta)), 7.66 ( $m_c$ , 1 H,  $C_{Ph}H$  (para)), 7.90 ( $m_c$ , 2 H, 2 x  $C_{Ph}H$  (ortho)).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 100 MHz):  $\delta$  = 24.8 (3 x  $C(CH_3)_3$ ), 33.5 ( $CH(CH_3)_2$ ), 37.8 ( $SO_2NCH_2$ ), 48.8 ( $CH_2Cl$ ), 73.1 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 127.0 (2 x  $C_{Ph}H$  (ortho)), 129.0 (2 x  $C_{Ph}H$  (meta)), 133.4 ( $C_{Ph}H$  (para)), 137.2 ( $C_{Ph}$  (ipso)), 152.8 (NCO).

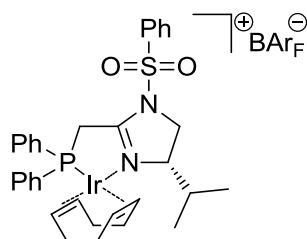
DC:  $R_f$  = 0.36 (Cyclohexan : Ethylacetat = 1 : 1).

## 11.2 Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplexe

### [( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-2-((diphenylphosphin)methyl)-4-isopropyl-1-(phenylsulfonyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**243**)

Nach **AAV 6** wurde Diphenylphosphin (45  $\mu$ l, 0.26 mmol) in THF (2 ml) gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Dazu wurde eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (0.17 ml, 0.27 mmol) getropft. Die klare farblose Lösung wurde ca. 10 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und ca. 30 min bei RT gerührt. Danach wurde die rote Reaktionslösung auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von (S)-2-(Chlormethyl)-4-isopropyl-1-(phenylsulfonyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (**241**) (77 mg, 0.26 mmol) in THF (0.5 ml) zugetropft. Es wurde mit THF (1 ml) nach gespült und ca. 10 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und ca. 1 h bei RT gerührt, wobei es eine farblose Lösung wurde. Danach wurde das Lösungsmittel am HV entfernt und ein weißer Rückstand, der P,N-Ligand, wurde direkt ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

Der P,N-Ligand (0.26 mmol) wurde in Dichlormethan (4 ml) gelöst,  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (86 mg, 0.13 mmol) zugegeben und mit Dichlormethan (1 ml) nach gespült. Das rote Reaktionsgemisch wurde für ca. 30 min zum Rückfluss erhitzt, bevor es auf RT abgekühlt wurde und  $\text{NaBAr}_\text{F}$  (240 mg, 0.27 mmol) und Wasser (5 ml) zu gegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 20 min kräftig gerührt, bevor es aufgearbeitet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (50 ml) und Wasser (50 ml) extrahiert und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 x 50 ml) nach gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (L = 20 cm,  $\varnothing$  = 3.5 cm, TBME, Dichlormethan) gereinigt. Der Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplex **243** (231 mg, 0.14 mmol, 56%) wurde als roter Schaum erhalten.



$\text{C}_{65}\text{H}_{51}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{O}_2\text{PS}$  (1614.14 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  =  $-0.09$  (d, 3 H,  $^3J = 7.0$  Hz, 1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $0.81$  (d, 3 H,  $^3J = 7.0$  Hz, 1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.57$  (m, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)),  $1.73$  ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)),  $1.88$  ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.93$  (m, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)),  $2.11$  ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)),  $2.28$  (m, 2 H,  $\text{CH}_2$  (COD)),  $2.47$  (m, 2 H,  $\text{CH}_2$  (COD)),  $3.02$  ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)),  $3.58$  (dd, 1 H,  $J = 6.0$  Hz,  $J_{\text{HP}} = 18.5$  Hz, PCHH),  $3.86$  (m, 3 H, 1 x  $\text{NCH}_2\text{CH}$ , 2 x  $\text{NCH}_2$ ),  $4.08$  (m, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)),  $4.37$  (dd, 1 H,  $J = 11.5$  Hz,  $J_{\text{HP}} = 18.5$  Hz, PCHH),  $4.81$  ( $m_c$ , 1 H,  $\text{CH}$  (COD)),  $5.16$  (m, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)),  $7.36$  (m, 2 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  (ortho)),  $7.54$  (m, 11 H, 4 x  $\text{BAr}_\text{F}\text{-H}$ , 7 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ),  $7.62$  (m, 1 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ),  $7.72$  (s, 10 H, 8 x  $\text{BAr}_\text{F}\text{-H}$ , 2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ),  $7.76$  (m, 3 H,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz):  $\delta$  =  $12.6$  (1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $18.1$  (1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $26.9$  (d,  $J_{\text{PC}} = 2.2$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)),  $29.2$  (d,  $J_{\text{PC}} = 1.8$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)),  $32.3$  ( $\text{CH}_2$  (COD)),  $33.4$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $34.1$  (d,  $J_{\text{PC}} = 32.7$  Hz, PCH<sub>2</sub>),  $35.7$  (d,  $J_{\text{PC}} = 4.4$  Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)),  $49.1$  ( $\text{NCH}_2$ ),  $63.3$  ( $\text{CH}$  (COD)),  $65.4$  ( $\text{CH}$  (COD)),  $67.0$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}$ ),  $90.8$  (d,  $J_{\text{PC}} = 14.2$  Hz,  $\text{CH}$  (COD)),  $97.5$  (d,  $J_{\text{PC}} = 9.9$  Hz,  $\text{CH}$  (COD)),  $117.5$  ( $m_c$ , 4 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  ( $\text{BAr}_\text{F}$ )),  $124.7$  (q,  $J_{\text{FC}} = 270.7$  Hz,



## Experimenteller Teil

8 x CF<sub>3</sub> (BAr<sub>F</sub>)), 124.8 (*d*,  $J_{PC} = 55.3$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 128.9 (*qq*,  $J_{FC} = 31.3$  Hz,  $J_{BC} = 2.9$  Hz, 8 x  $C_{Arom}CF_3$  (BAr<sub>F</sub>)), 129.7 ( $C_{Arom}H$ ), 129.8 (*d*,  $J_{PC} = 46.9$  Hz,  $C_{Arom}$ ), 129.8 ( $C_{Arom}H$ ), 129.9 ( $C_{Arom}H$ ), 130.0 ( $C_{Arom}H$ ), 130.3 (2 x  $C_{Arom}H$ ), 130.4 ( $C_{Arom}H$ ), 131.4 ( $C_{Arom}H$ ), 131.5 ( $C_{Arom}H$ ), 132.1 (*d*,  $J_{PC} = 2.5$  Hz,  $C_{Arom}H$ ), 132.4 (*d*,  $J_{PC} = 2.6$  Hz,  $C_{Arom}H$ ), 133.0 (*d*,  $J_{PC} = 11.4$  Hz,  $C_{Arom}H$ ), 133.4 (*d*,  $J_{PC} = 2.4$  Hz,  $C_{Arom}H$ ), 134.9 (1 x  $C_{Arom}H$ , 8 x  $C_{Arom}H$  (BAr<sub>F</sub>)), 135.1 (*d*,  $J_{PC} = 13.3$  Hz,  $C_{Arom}H$ ) 135.6 ( $C_{Arom}(ipso)$ ), 161.8 (*q*,  $J_{BC} = 49.5$  Hz, 4 x  $BC_{Arom}$  (BAr<sub>F</sub>)), 171.3 (*d*,  $J_{PC} = 15.2$  Hz,  $PCH_2C=N$ ).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 200 MHz):  $\delta = 35.1$  (s).

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 376.5 MHz):  $\delta = -63.1$  (s).

IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3068w, 2966m, 2927m, 2031w, 1717m, 1664w, 1610m, 1483w, 1466w, 1450w 1439w, 1414m, 1355s, 1278s, 1124s, br, 1047w, 1000w, 932w, 888m, 840m, 773w, 744m, 714m, 683m, 671m, 604m.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 784 (12.0), 783 (25.1), 781 (17.5), 753 (11.4), 752 (22.8), 751 (57.5), 750 (18.7), 749 (37.4), 747 (11.9), 673 (11.9), 672 (32.2), 671 (87.4), 670 (39.2), 669 (100, M<sup>+</sup>), 668 (29.4), 667 (58.6), 666 (13.3), 665 (24.1), 641 (15.0), 639 (20.5), 637 (10.5), 607 (10.5), 565 (12.3), 563 (13.1), 529 (14.3), 527 (12.8), 501 (10.0), 499 (18.9), 498 (18.7), 497 (29.9), 496 (17.2), 495 (22.0), 487 (12.7), 485 (11.7), 467 (11.4), 459 (15.8), 458 (12.2), 457 (15.0), 456 (10.4), 419 (12.3), 417 (10.3), 387 (10.7), 381 (13.2), 377 (15.5), 376 (10.2), 375 (14.9), 313 (13.0), 301 (10.9), 300 (15.2), 299 (10.8), 77 (13.6).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 48.35 (48.37), H: 3.44 (3.18), N: 1.80 (1.74).

$[a]_D^{20}$ : +13.0 ( $c = 0.63$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

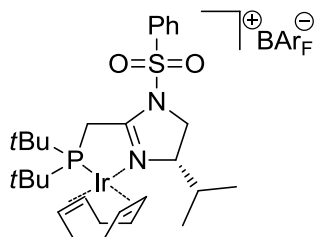
Smp: 82.7 °C.

DC:  $R_f = 0.64$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### [( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-2-((di-*tert*-butylphosphin)methyl)-4-isopropyl-1-(phenylsulfonyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**244**)

Nach AAV 6 wurde Di-*tert*-butylphosphin (69  $\mu$ l, 0.37 mmol) in THF (2 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dazu wurde eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (0.24 ml, 0.39 mmol) getropft. Die klare farblose Lösung wurde ca. 10 min bei -78 °C und ca. 40 min bei RT gerührt. Danach wurde die gelbe Reaktionslösung auf -78 °C gekühlt und eine Lösung von (S)-2-(Chlormethyl)-4-isopropyl-1-(phenylsulfonyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (**241**) (112 mg, 0.37 mmol) in THF (1 ml) zugegeben. Es wurde mit THF (1 ml) nach gespült und ca. 10 min bei -78 °C und ca. 1 h bei RT gerührt, wobei es eine dunkelgelbe-braune Lösung wurde. Danach wurde das Lösungsmittel am HV entfernt und ein brauner Rückstand, der P,N-Ligand, wurde direkt ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

Der P,N-Ligand (0.37 mmol) wurde in Dichlormethan (3 ml) gelöst, [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> (125 mg, 0.19 mmol) zugegeben und mit Dichlormethan (2 ml) nach gespült. Das rote Reaktionsgemisch wurde für ca. 20 min zum Rückfluss erhitzt, bevor es auf RT abgekühlt wurde und NaBAr<sub>F</sub> (347 mg, 0.39 mmol) und Wasser (5 ml) zugegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 15 min kräftig gerührt, bevor es aufgearbeitet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (100 ml) extrahiert und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 x 80 ml) nach gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 3.5 cm, TBME, Dichlormethan) gereinigt. Der Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplex **244** (96 mg, 0.061 mmol, 16%) wurde als roter Schaum erhalten.



$\text{C}_{61}\text{H}_{59}\text{BF}_{24}\text{IrN}_2\text{O}_2\text{PS}$  (1574.26 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 0.55 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 6.5 Hz, 1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.91 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 7.5 Hz, 1 x  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.25 (*d*, 9 H,  $J_{\text{HP}}$  = 14.5 Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.32 (*d*, 9 H,  $J_{\text{HP}}$  = 14.5 Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.55 (*m*, 2 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 1.87-2.02 (*m*, 3 H, 2 x  $\text{CH}_2$  (COD)), 1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.07 (*m*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.16 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.35 (*m*, 2 H,  $\text{CH}_2$  (COD)), 2.67 (*dd*, 1 H,  $J$  = 5.5 Hz,  $J_{\text{HP}}$  = 19.0 Hz,  $\text{PCHH}$ ), 3.47 (*dd*, 1 H,  $J$  = 8.5 Hz,  $J_{\text{HP}}$  = 19.0 Hz,  $\text{PCHH}$ ), 3.70 (*dd*, 1 H,  $J$  = 10.0 Hz,  $J$  = 1.0 Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 3.86 (*t*, 1 H,  $J$  = 10.5 Hz,  $\text{NCHH}$ ), 4.03 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.07 (*dd*, 1 H,  $J$  = 10.5 Hz,  $J$  = 1.5 Hz,  $\text{NCHH}$ ), 4.28 (*quint.*, 1 H,  $J$  = 6.8 Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 4.64 (*m*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 4.84 (*m*, 1 H,  $\text{CH}$  (COD)), 7.55 (*s*, 4 H,  $\text{BARF-H}$ ), 7.66 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  (*ortho*)), 7.72 (*s*, 8 H,  $\text{BARF-H}$ ), 7.77 (*t*, 1 H,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  (*para*)), 7.92 (*d*, 2 H,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  (*meta*)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  = 14.1 (1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.2 (1 x  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.1 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 24.3 Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 25.9 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 1.1 Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 29.2 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 3.5 Hz, 3 x  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.5 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 6.0 Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 29.6 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 21.0 Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.7 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 4.5 Hz, 3 x  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.3 ( $\text{CH}_2$  (COD)), 33.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 35.8 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 20.5 Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.9 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 3.9 Hz,  $\text{CH}_2$  (COD)), 49.5 ( $\text{NCH}_2$ ), 61.6 ( $\text{CH}$  (COD)), 66.2 ( $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 67.5 ( $\text{CH}$  (COD)), 82.6 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 14.1 Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 92.3 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 8.5 Hz,  $\text{CH}$  (COD)), 117.5 (*m<sub>c</sub>*, 4 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  ( $\text{BARF}$ )), 124.7 (*q*,  $J_{\text{FC}}$  = 270.8 Hz, 8 x  $\text{CF}_3$  ( $\text{BARF}$ )), 127.5 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}(\text{ortho})$ ), 128.9 (*qq*,  $J_{\text{FC}}$  = 31.3 Hz,  $J_{\text{BC}}$  = 2.9 Hz, 8 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{CF}_3$  ( $\text{BARF}$ )), 130.5 (2 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}(\text{meta})$ ), 134.9 (8 x  $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}$  ( $\text{BARF}$ )), 135.8 ( $\text{C}_{\text{Arom}}\text{H}(\text{para})$ ), 136.3 ( $\text{C}_{\text{Arom}}(\text{ipso})$ ), 161.8 (*q*,  $J_{\text{BC}}$  = 49.5 Hz, 4 x  $\text{BC}_{\text{Arom}}$  ( $\text{BARF}$ )), 175.2 (*d*,  $J_{\text{PC}}$  = 13.5 Hz,  $\text{PCH}_2\text{C}=\text{N}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz):  $\delta$  = 54.1 (*s*).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376.5 MHz):  $\delta$  = -63.1 (*s*).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2968m, 2924w, 2878w, 1981w, 1609w, 1474w, 1352s, 1273s, 1159m, 1115s, 885m, 839m, 744w, 712m, 681s, 669s, 621m.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 897 (9.1), 895 (5.1), 713 (11.5), 712 (32.7), 711 (100,  $\text{M}^+$ ), 710 (24.0), 709 (67.5), 707 (9.6), 633 (5.0), 632 (11.8), 631 (42.4), 630 (9.9), 629 (29.1), 623 (14.9), 621 (9.8), 599 (5.7), 569 (10.8), 543 (6.5), 541 (6.7), 525 (8.6), 403 (5.3), 401 (8.0), 399 (6.3), 359 (7.6), 357 (5.4), 345 (5.0), 343 (6.3), 57 (13.7), 41 (10.0), 39 (5.0).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 46.61 (46.54), H: 3.95 (3.78), N: 1.83 (1.78).

$[\alpha]_D^{20}$ : +39.0 (*c* = 0.48,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

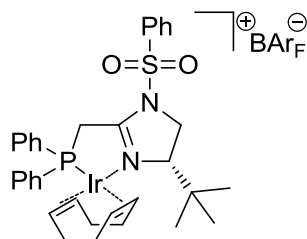
Smp: 63.8 °C.

DC:  $R_f$  = 0.64 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

## **[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-4-*tert*-butyl-2-((diphenylphosphin)methyl)-1-(phenylsulfonyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (245)**

Nach **AAV 6** wurde Diphenylphosphin (67  $\mu$ l, 0.38 mmol) in THF (3 ml) gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Dazu wurde eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (0.25 ml, 0.40 mmol) getropft. Die klare farblose Lösung wurde ca. 10 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und ca. 30 min bei RT gerührt. Danach wurde die rote Reaktionslösung auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von (S)-4-*tert*-Butyl-2-(chloromethyl)-1-(phenylsulfonyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (**242**) (121 mg, 0.38 mmol) in THF (1 ml) zugetropft. Es wurde mit THF (2 ml) nach gespült und ca. 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und ca. 30 min bei RT gerührt, wobei es eine gelbe Lösung wurde. Danach wurde das Lösungsmittel am HV entfernt und ein weisser Rückstand, der P,N-Ligand, wurde direkt ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

Der P,N-Ligand (0.38 mmol) wurde in Dichlormethan (3 ml) gelöst, [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> (129 mg, 0.19 mmol) zugegeben und mit Dichlormethan (2 ml) nach gespült. Das rote Reaktionsgemisch wurde für ca. 1 h zum Rückfluss erhitzt, bevor es auf RT abgekühlt wurde und NaBAR<sub>F</sub> (358 mg, 0.40 mmol) und Wasser (5 ml) zu gegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 30 min kräftig gerührt, bevor es aufgearbeitet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (100 ml) extrahiert und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 x 80 ml) nach gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 3.5 cm, TBME, Dichlormethan) gereinigt. Der Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplex **245** (384 mg, 0.24 mmol, 61%) wurde als roter Schaum erhalten.



C<sub>66</sub>H<sub>53</sub>BF<sub>24</sub>IrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PS (1628.17 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz):  $\delta$  = 0.53 (s, 9 H, CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.52 (m, 1 H, CH<sub>2</sub> (COD)), 1.66 (m<sub>c</sub>, 1 H, CH<sub>2</sub> (COD)), 1.93 (m<sub>c</sub>, 1 H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.03 (m<sub>c</sub>, 1 H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.18 (m<sub>c</sub>, 1 H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.30 (m, 1 H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.49 (m, 2 H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.97 (m<sub>c</sub>, 1 H, CH (COD)), 3.61 (d, 1 H, *J* = 9.5 Hz, NCH<sub>2</sub>CH), 3.68 (dd, 1 H, *J* = 3.5 Hz, *J*<sub>HP</sub> = 18.5 Hz, PCHH), 3.90 (t, 1 H, *J* = 10.0 Hz, NCHH), 3.96 (d, 1 H, *J* = 10.5 Hz, NCHH), 4.29 (m, 1 H, CH (COD)), 4.54 (dd, 1 H, *J* = 11.5 Hz, *J*<sub>HP</sub> = 18.5 Hz, PCHH), 4.70 (quint., 1 H, *J* = 7.0 Hz, CH (COD)), 5.20 (m, 1 H, CH (COD)), 7.33 (dd, 2 H, *J* = 11.5 Hz, *J* = 7.0 Hz, C<sub>Arom</sub>H), 7.48–7.58 (m, 5 H, C<sub>Arom</sub>H), 7.55 (s, 4 H, 4 x BAR<sub>F</sub>-H), 7.61 (d, 3 H, *J* = 7.0 Hz, C<sub>Arom</sub>H), 7.72 (s, 10 H, 8 x BAR<sub>F</sub>-H, 2 x C<sub>Arom</sub>H), 7.75 (m, 1 H, C<sub>Arom</sub>H), 7.84 (d, 2 H, *J* = 8.0 Hz, C<sub>Arom</sub>H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz):  $\delta$  = 24.7 (3 x C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.5 (d, *J*<sub>PC</sub> = 2.4 Hz, CH<sub>2</sub> (COD)), 28.8 (CH<sub>2</sub> (COD)), 33.2 (CH<sub>2</sub> (COD)), 34.3 (d, *J*<sub>PC</sub> = 34.1 Hz, PCH<sub>2</sub>), 35.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 36.5 (d, *J*<sub>PC</sub> = 4.1 Hz, CH<sub>2</sub> (COD)), 51.1 (NCH<sub>2</sub>), 64.0 (CH (COD)), 64.8 (CH (COD)), 70.2 (NCH<sub>2</sub>CH), 88.6 (d, *J*<sub>PC</sub> = 15.8 Hz, CH (COD)), 96.9 (d, *J*<sub>PC</sub> = 9.0 Hz, CH (COD)), 117.5 (m<sub>c</sub>, 4 x C<sub>Arom</sub>H (BAR<sub>F</sub>)), 124.7 (q, *J*<sub>FC</sub> = 270.8 Hz, 8 x CF<sub>3</sub> (BAR<sub>F</sub>)), 124.8 (d, *J*<sub>PC</sub> = 55.4 Hz, PC<sub>Arom</sub>), 127.5 (2 x C<sub>Arom</sub>H), 128.6 (d, *J*<sub>PC</sub> = 48.6 Hz, PC<sub>Arom</sub>), 128.9 (qq, *J*<sub>FC</sub> = 31.3 Hz, *J*<sub>BC</sub> = 2.9 Hz, 8 x C<sub>Arom</sub>CF<sub>3</sub> (BAR<sub>F</sub>)), 129.6 (C<sub>Arom</sub>H), 129.7 (C<sub>Arom</sub>H), 129.9 (C<sub>Arom</sub>H), 130.0 (C<sub>Arom</sub>H), 130.4 (2 x C<sub>Arom</sub>H), 131.5 (C<sub>Arom</sub>H), 131.6 (C<sub>Arom</sub>H), 132.3 (d, *J*<sub>PC</sub> = 2.5 Hz, C<sub>Arom</sub>H), 133.4 (d, *J*<sub>PC</sub> = 2.1 Hz, C<sub>Arom</sub>H), 134.9 (8 x C<sub>Arom</sub>H (BAR<sub>F</sub>)), 135.0



( $C_{\text{AromH}}$ ), 135.1 ( $C_{\text{AromH}}$ ), 135.6 ( $C_{\text{AromH}}$ ), 136.1 ( $C_{\text{Arom}}(\text{ipso})$ ), 161.8 ( $q$ ,  $J_{\text{BC}} = 49.5$  Hz, 4 x  $\text{BC}_{\text{Arom}}(\text{BArF})$ ), 169.1 ( $\text{PCH}_2\text{C}=\text{N}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz):  $\delta = 36.9$  (s).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376.5 MHz):  $\delta = -63.1$  (s).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2969m, 2887w, 2843w, 2091w, 2031w, 1609w, 1558w, 1418w, 1352s, 1273s, 1159m, 1115s, br, 1055w, 999w, 885m, 839m, 743m, 712s, 681s, 669s, 638w.

MS (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 767 (12.2), 766 (37.9), 765 (100,  $\text{M}^+$ ), 764 (25.9), 763 (60.9), 761 (6.4), 685 (5.8), 623 (8.8), 567 (14.5), 566 (5.2), 565 (16.7), 564 (5.8), 563 (14.5), 561 (8.2).

EA [gefunden (berechnet)]: C: 48.87 (48.69), H: 3.38 (3.28), N: 1.76 (1.72).

$[\alpha]_D^{20}$ : +6.3 ( $c = 0.60$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

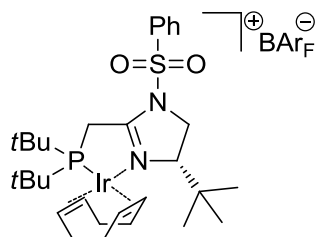
Smp: 78.8 °C.

DC:  $R_f = 0.75$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**[( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)-{(S)-4-tert-butyl-2-((di-tert-butylphosphin)methyl)-1-(phenylsulfonyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol}-iridium(I)]-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**246**)**

Nach **AAV 6** wurde Di-tert-butylphosphin (77  $\mu\text{l}$ , 0.42 mmol) in THF (2 ml) gelöst und auf  $-78$  °C gekühlt. Dazu wurde eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (0.28 ml, 0.44 mmol) getropft. Die klare farblose Lösung wurde ca. 10 min bei  $-78$  °C und ca. 45 min bei RT gerührt. Danach wurde die gelbe Reaktionslösung auf  $-78$  °C gekühlt und eine Lösung von (S)-4-tert-Butyl-2-(chlormethyl)-1-(phenylsulfonyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (**242**) (131 mg, 0.42 mmol) in THF (1.5 ml) zugegeben. Es wurde mit THF (1.5 ml) nach gespült und ca. 10 min bei  $-78$  °C und ca. 30 min bei RT gerührt, wobei es eine dunkelgelb-braune Lösung wurde. Danach wurde das Lösungsmittel am HV entfernt und ein brauner Rückstand, der P,N-Ligand, wurde direkt ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

Der P,N-Ligand (0.42 mmol) wurde in Dichlormethan (3 ml) gelöst,  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (140 mg, 0.21 mmol) zugegeben und mit Dichlormethan (2 ml) nach gespült. Das rote Reaktionsgemisch wurde für ca. 30 min zum Rückfluss erhitzt, bevor es wieder auf RT abgekühlt wurde und  $\text{NaBArF}$  (390 mg, 0.44 mmol) und Wasser (5 ml) zugegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. 20 min kräftig gerührt, bevor es aufgearbeitet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (100 ml) extrahiert und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 x 100 ml) nach gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie ( $L = 23$  cm,  $\varnothing = 3.5$  cm, TBME, Dichlormethan) gereinigt. Der Sulfonyl-Imidazolin-Iridium-Komplex **246** (126 mg, 0.079 mmol, 19%) wurde als roter Schaum erhalten.



## Experimenteller Teil

$C_{62}H_{61}BF_{24}IrN_2O_2PS$  (1588.29 g/mol):

**$^1H$  NMR** ( $CD_2Cl_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 0.89 (*s*, 9 H,  $CHC(CH_3)_3$ ), 1.25 (*d*, 9 H,  $J_{HP}$  = 14.5 Hz,  $PC(CH_3)_3$ ), 1.37 (*d*, 9 H,  $J_{HP}$  = 14.0 Hz,  $PC(CH_3)_3$ ), 1.42 (*m*, 2 H,  $CH_2$  (COD)), 1.89 (*m*, 2 H,  $CH_2$  (COD)), 2.03 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.12 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $CH_2$  (COD)), 2.38 (*m*, 2 H,  $CH_2$  (COD)), 2.69 (*dd*, 1 H,  $J$  = 5.5 Hz,  $J_{HP}$  = 19.5 Hz,  $PCHH$ ), 3.57 (*d*, 1 H,  $J$  = 9.0 Hz,  $NCH_2CH$ ), 3.62 (*dd*, 1 H,  $J$  = 8.5 Hz,  $J_{HP}$  = 19.5 Hz,  $PCHH$ ), 3.86 (*t*, 1 H,  $J$  = 9.0 Hz,  $NCHH$ ), 3.93 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $CH$  (COD)), 4.15 (*d*, 1 H,  $J$  = 11.0 Hz,  $NCHH$ ), 4.18 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $CH$  (COD)), 4.82 (*m*, 1 H,  $CH$  (COD)), 4.94 (*m*, 1 H,  $CH$  (COD)), 7.55 (*s*, 4 H,  $BAr_F-H$ ), 7.67 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2 x  $C_{Arom}H$  (*ortho*)), 7.72 (*s*, 8 H,  $BAr_F-H$ ), 7.78 (*t*, 1 H,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $C_{Arom}H$  (*para*)), 7.92 (*d*, 2 H,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2 x  $C_{Arom}H$  (*meta*)).

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** ( $CD_2Cl_2$ , 125 MHz):  $\delta$  = 24.1 (*d*,  $J_{PC}$  = 2.8 Hz,  $CH_2$  (COD)), 25.2 (*d*,  $J_{PC}$  = 24.5 Hz,  $PCH_2$ ), 25.5 (3 x  $C(CH_3)_3$ ), 28.5 ( $CH_2$  (COD)), 29.4 (*d*,  $J_{PC}$  = 3.3 Hz, 3 x  $PC(CH_3)_3$ ), 29.8 (*d*,  $J_{PC}$  = 5.0 Hz, 3 x  $PC(CH_3)_3$ ), 33.8 ( $CH_2$  (COD)), 35.2 (*d*,  $J_{PC}$  = 21.6 Hz,  $PC(CH_3)_3$ ), 35.9 ( $C(CH_3)_3$ ), 37.5 (*d*,  $J_{PC}$  = 4.3 Hz,  $CH_2$  (COD)), 37.6 (*d*,  $J_{PC}$  = 15.0 Hz,  $PC(CH_3)_3$ ), 51.8 ( $NCH_2$ ), 58.0 ( $CH$  (COD)), 68.3 ( $NCH_2CH$ ), 69.7 ( $CH$  (COD)), 80.6 (*d*,  $J_{PC}$  = 16.4 Hz,  $CH$  (COD)), 91.6 (*d*,  $J_{PC}$  = 6.8 Hz,  $CH$  (COD)), 117.5 (*m<sub>c</sub>*, 4 x  $C_{Arom}H$  ( $BAr_F$ )), 124.7 (*q*,  $J_{FC}$  = 270.8 Hz, 8 x  $CF_3$  ( $BAr_F$ )), 127.5 (2 x  $C_{Arom}H$  (*ortho*)), 128.9 (*qq*,  $J_{FC}$  = 31.3 Hz,  $J_{BC}$  = 2.9 Hz, 8 x  $C_{Arom}CF_3$  ( $BAr_F$ )), 130.5 (2 x  $C_{Arom}H$  (*meta*)), 134.9 (8 x  $C_{Arom}H$  ( $BAr_F$ )), 135.9 ( $C_{Arom}H$  (*para*)), 136.2 ( $C_{Arom}$  (*ipso*)), 161.8 (*q*,  $J_{BC}$  = 49.5 Hz, 4 x  $BC_{Arom}$  ( $BAr_F$ )), 174.0 (*d*,  $J_{PC}$  = 13.4 Hz,  $PCH_2C=N$ ).

**$^{31}P\{^1H\}$  NMR** ( $CD_2Cl_2$ , 200 MHz):  $\delta$  = 49.8 (*s*).

**$^{19}F\{^1H\}$  NMR** ( $CD_2Cl_2$ , 376.5 MHz):  $\delta$  = -63.1 (*s*).

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2971s, 2843w, 2024w, 1787w, 1611m, 1557m, 1478m, 1451m, 1413w, 1399m, 1354s, 1316w, 1277s, 1124s, br, 999w, 968w, 932w, 888m, 840m, 813w, 746m, 714m, 682m, 671m.

**MS** (FAB, NBA)  $m/z$  (%): 727 (13.5), 726 (33.9), 725 (100,  $M^+$ ), 724 (25.2), 723 (65.1), 623 (25.2), 613 (9.1), 583 (7.2), 527 (13.0), 525 (13.0), 359 (8.9), 57 (9.4).

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 46.85 (46.89), H: 4.01 (3.87), N: 1.84 (1.76).

$[a]_D^{20}$ : +89.5 (*c* = 0.48,  $CH_2Cl_2$ ).

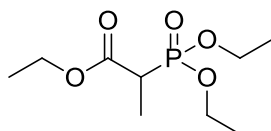
**Smp**: 123.8 °C.

**DC**:  $R_f$  = 0.60 ( $CH_2Cl_2$ ).

## 12. Substratsynthesen

### Triethyl- $\alpha$ -phosphonopropionat (**114a**)<sup>[17]</sup>

Ethyl-2-bromopropionat (5.00 ml, 38.5 mmol) und Triethylphosphit (7.10 ml, 40.8 mmol) wurden für 17 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung Raumtemperatur (RT) erreicht hatte, wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie (L = 23 cm, Ø = 5 cm, Ethylacetat) gereinigt, um Triethyl- $\alpha$ -phosphonopropionat (**114a**) (7.45 g, 31.3 mmol, 81%) als farbloses Öl zu erhalten.



C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>P (238.22 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 1.28 (*t*, 3 H, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.33 (*td*, 6 H, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, *J*<sub>PH</sub> = 4.0 Hz, POCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.43 (*dd*, 3 H, *J*<sub>PH</sub> = 18.2 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 3.01 (*dq*, 1 H, *J*<sub>PH</sub> = 23.2 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 4.16 (*m<sub>c</sub>*, 6 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 2 x POCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 11.6 (*d*, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 6.1 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 14.0 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.3 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 3.8 Hz, POCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.3 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 3.4 Hz, POCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 39.3 (*d*, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 132.6 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 61.3 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 62.6 (*d*, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 6.5 Hz, 2 x POCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 169.6 (*d*, C=O, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 4.6 Hz).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz):  $\delta$  = 20.8 (*s*).

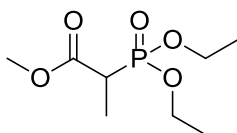
MS (EI, 70 eV, RT), *m/z* (%): 238 (27.9), 211 (26.8), 209 (13.2), 193 (100, M<sup>+</sup>), 192 (18.0), 183 (13.0), 166 (32.0), 165 (80.1), 164 (12.6), 155 (44.5), 139 (12.3), 138 (35.2), 137 (65.4), 136 (10.9), 127 (28.8), 111 (25.6), 110 (10.7), 109 (78.0), 102 (24.9), 99.0 (35.3), 91 (16.0), 82 (10.2), 81 (38.7), 74 (10.8), 65 (13.0), 56 (14.3), 55 (12.8).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3476m, br, 2987m, 2942w, 1736s, 1647w, 1457w, 1392w, 1370w, 1316m, 1251s, 1182m, 1024s, 969m, 903w, 861w, 813w, 636w.

DC: *R<sub>f</sub>* = 0.27 (Ethylacetat).

### Methyl-2-(diethoxyphosphoryl)propanoat (**114b**)<sup>[17]</sup>

Methyl-2-bromopropionat (5.0 ml, 44.8 mmol) und Triethylphosphit (8.58 ml, 49.3 mmol) wurden für ca. 17 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung RT erreicht hatte, wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie (L = 22 cm, Ø = 5 cm, Ethylacetat) gereinigt, um Methyl-2-(diethoxyphosphoryl)propanoat (**114b**) (7.60 g, 33.9 mmol, 76%) als farbloses Öl zu erhalten.



C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>P (224.19 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 1.29 (*td*, 6 H, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, *J*<sub>PH</sub> = 2.4 Hz, *J*<sub>PH</sub> = 0.8 Hz, 2 x POCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.42 (*dd*, 3 H, *J*<sub>PH</sub> = 1.3 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 3.00 (*dq*, 1 H, *J*<sub>PH</sub> = 23.5 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 3.67 (*d*, *J*<sub>PH</sub> = 0.8 Hz, OCH<sub>3</sub>), 4.11 (*m<sub>c</sub>*, 4 H, 2 x POCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

## Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 11.6$  (d,  $J_{\text{CP}} = 25.9$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 16.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 15.2$  Hz,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 16.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 14.4$  Hz,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 39.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 531.6$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 52.4 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 62.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 26.4$  Hz, 2 x  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 170.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 18.0$  Hz,  $\text{C=O}$ ).

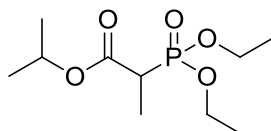
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz):  $\delta = 20.5$  (s).

MS (EI, 70 eV, RT),  $m/z$  (%): 224 (36.0), 209 (34.2), 197 (51.1), 193 (65.6), 192 (30.8), 179 (36.6), 169 (22.8), 165 (90.2), 164 (20.9), 155 (62.1), 151 (23.0), 138 (54.4), 137 (72.8), 136 (16.5), 127 (11.8), 123 (22.5), 113 (24.6), 111 (22.3), 110 (10.5), 109 (100,  $\text{M}^+$ ), 95 (47.0), 92 (13.0), 91 (24.4), 88 (55.0), 82 (11.7), 81 (53.9), 65 (19.5), 57 (12.1), 56 (22.5), 55 (55.5), 45 (10.0).

DC:  $R_f = 0.22$  (Ethylacetat).

### *iso*-Propyl-2-(diethoxyphosphoryl)propanoate (**114c**)<sup>[17]</sup>

*iso*-Propyl-2-bromopropionat (0.8 g, 4.10 mmol) und Triethylphosphit (0.76 ml, 4.39 mmol) wurden für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung RT erreicht hatte, wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie (L = 20 cm,  $\varnothing = 2.5$  cm, Ethylacetat) gereinigt, um *iso*-Propyl-2-(diethoxyphosphoryl)propanoat (**114c**) (0.98 g, 3.88 mmol, 95%) als farbloses Öl zu erhalten.



$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{P}$  (254.24 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 1.24$  (dd, 6 H,  $^3J = 6.3$  Hz,  $J_{\text{PH}} = 1.2$  Hz,  $\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.32 (tdd, 6 H,  $^3J = 7.1$  Hz,  $J_{\text{PH}} = 4.0$  Hz,  $J_{\text{PH}} = 0.5$  Hz, 2 x  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.41 (dd, 3 H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $J_{\text{PH}} = 18.2$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 2.97 (dq, 1 H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $J_{\text{PH}} = 23.2$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 4.13 ( $m_c$ , 4 H, 2 x  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 5.04 (sept, 1 H,  $^3J = 6.3$  Hz,  $\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 11.6$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.1$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 16.3 (dd,  $^2J_{\text{CP}} = 5.7$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 3.1$  Hz, 2 x  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.6 (s, 1 x  $\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.7 (s, 1 x  $\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 39.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 132.6$  Hz,  $\text{PCH}$ ), 62.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.5$  Hz, 2 x  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 68.8 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 169.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 5.0$  Hz,  $\text{C=O}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz):  $\delta = 21.0$  (s).

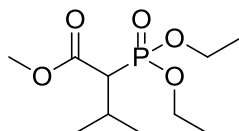
MS (EI, 70 eV, RT),  $m/z$  (%): 211 (18.1), 210 (29.1), 193 (100,  $\text{M}^+$ ), 166 (40.0), 165 (69.7), 155 (30.1), 139 (23.2), 138 (29.2), 137 (43.7), 127 (13.5), 111 (23.4), 109 (43.3), 99 (13.3), 81 (19.9), 43 (19.6).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2982m, 2941w, 1728s, 1456m, 1375m, 1310m, 1254s, 1180s, 1109s, 1047s, 1022s, 962s, 885w, 816w, 646w.

DC:  $R_f = 0.22$  (Ethylacetat).

### Methyl-2-(diethoxyphosphoryl)-3-methylbutanoat (**114d**)<sup>[17]</sup>

Methyl-2-bromo-3-methylbutanoat (7.16 g, 36.7 mmol) und Triethylphosphit (7.02 ml, 40.4 mmol) wurden für ca. 90 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung RT erreicht hatte, wurde der Rückstand in zwei Portionen durch Säulenchromatographie (L = 20 cm,  $\varnothing = 5$  cm, Ethylacetat) gereinigt, um Methyl-2-(diethoxyphosphoryl)-3-methylbutanoat (**114d**) (0.97 g, 3.85 mmol, 10%) als farbloses Öl zu erhalten.



$C_{10}H_{21}O_5P$  (254.24 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.97 (dd, 3 H,  $^3J$  = 6.6 Hz,  $J_{PH}$  = 1.3 Hz,  $POCH_2CH_3$ ), 1.11 (d, 3 H,  $^3J$  = 7.1 Hz,  $POCH_2CH_3$ ), 1.29 ( $m_c$ , 6 H,  $PCHCH(CH_3)_2$ ), 2.34 ( $m_c$ , 1 H,  $PCHCH(CH_3)_2$ ), 2.71 (dd, 1 H,  $^3J$  = 9.4 Hz,  $J_{PH}$  = 20.4 Hz,  $PCHCH(CH_3)_2$ ), 3.71 (s, 1 H,  $CO_2CH_3$ ), 4.11 ( $m_c$ , 4 H, 2 x  $POCH_2CH_3$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 162 MHz):  $\delta$  = 19.4 (s).

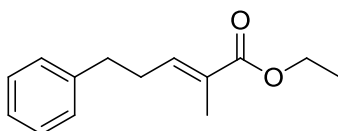
DC:  $R_f$  = 0.27 (Ethylacetat).

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester (AAV 7)<sup>[18]</sup>

In der Glovebox wurde Lithiumchlorid (LiCl) eingewogen, ausgeschleust und in Acetonitril suspendiert. Dazu wurden Triethyl- $\alpha$ -phosphonopropionat (**114**), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU) und ein Aldehyd oder ein Keton gegeben. Die Suspension wurde bei RT gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Reaktionsgemisch wurde mit Diethylether versetzt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde erneut mit Wasser gewaschen und die wässrigen Phasen mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie wurde das Produkt als farbloses Öl erhalten.

### (*E*)- und (*Z*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester ((*E*)-**85** und (*Z*)-**85**)

Nach AAV 7 wurde aus LiCl (470 mg, 11.1 mmol), Acetonitril (75 ml), Triethyl- $\alpha$ -phosphonopropionat (**114a**) (2.64 g, 11.1 mmol), DBU (1.38 ml, 9.20 mmol) und Hydrozimtaldehyd (1.22 ml, 9.20 mmol) die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester (*E*)-**85** bzw. (*Z*)-**85** hergestellt. Nach Säulenchromatographie (L = 25 cm,  $\varnothing$  = 5 cm, Hexan : Ethylacetat = 40 : 1 bis 10 : 1) wurden (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester ((*E*)-**85**) (1.64 g, 7.51 mmol, 81%) und (*Z*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester ((*Z*)-**85**) (139 mg, 0.64 mmol, 6%) als farblose Öle erhalten.



$C_{14}H_{18}O_2$  (218.29 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.29 (t, 3 H,  $^3J$  = 7.1 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 1.78 (d, 3 H,  $^4J$  = 1.5 Hz,  $C(CH_3)=CH$ ), 2.50 (app q, 2 H,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $PhCH_2CH_2$ ), 2.75 (t, 2 H,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $PhCH_2$ ), 4.19 (q, 2 H,  $^3J$  = 7.1 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 6.81 (tq, 1 H,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz,  $C(CH_3)=CHCH_2$ ), 7.18-7.31 ( $m_c$ , 5 H,  $C_{Ph}H$ ).

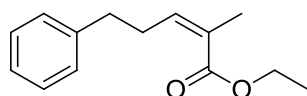
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 12.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 14.3 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 30.7 ( $\text{PhCH}_2\text{CH}_2$ ), 34.8 ( $\text{PhCH}_2$ ), 60.5 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 126.2 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{para})$ ), 128.4 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{ortho})$ ), 128.5 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{meta})$ ), 128.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2$ ), 140.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2$ ), 141.3 ( $\text{C}_{\text{Ph}}(\text{ipso})$ ), 168.2 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**MS** (EI, 70 eV, RT),  $m/z$  (%): 218 (17.6), 173 (8.5), 172 (5.6), 144 (3.7), 117 (3.1), 92 (8.3), 91 (100,  $\text{M}^+$ ), 65 (4.6).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3063w, 3028m, 2982s, 2933s, 2864m, 1711s, 1650m, 1604w, 1496m, 1453m, 1390w, 1367m, 1269s, 1178s, 1117s, 1081s, 1034w, 741s, 701s.

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 76.91 (77.03), H: 8.58 (8.31)

**DC**:  $R_f$  = 0.43 (Hexan : Ethylacetat = 5 : 1).



$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (218.29 g/mol):

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.30 (*t*, 3 H,  $^3J$  = 7.1 Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.90 (*d*, 3 H,  $^4J$  = 1.3 Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 2.71-2.82 (*m*, 4 H,  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.19 (*q*, 2 H,  $^3J$  = 7.1 Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 5.97 (*tq*, 1 H,  $^3J$  = 7.3 Hz,  $^4J$  = 1.3 Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2$ ), 7.18-7.31 (*m<sub>c</sub>*, 5 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 14.3 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 20.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 31.2 ( $\text{PhCH}_2\text{CH}_2$ ), 35.6 ( $\text{PhCH}_2$ ), 60.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 125.9 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{para})$ ), 127.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2$ ), 128.3 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{ortho})$ ), 128.5 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{meta})$ ), 141.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2$ ), 141.7 ( $\text{C}_{\text{Ph}}(\text{ipso})$ ), 168.1 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

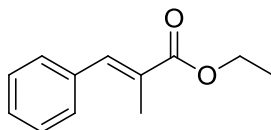
**MS** (EI, 70 eV, RT),  $m/z$  (%): 218 (23.7), 173 (13.8), 172 (10.4), 144 (5.1), 117 (5.8), 104 (6.1), 92 (8.7), 91 (100,  $\text{M}^+$ ), 65 (5.2).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3063w, 3027w, 2981m, 2929m, 2859w, 1712s, 1647w, 1604w, 1496w, 1454m, 1374m, 1238s, 1184s, 1123s, 1029m, 868w, 772w, 748w, 700m.

**DC**:  $R_f$  = 0.48 (Hexan : Ethylacetat = 5 : 1).

### (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureethylester (82)

Nach **AAV 7** wurde LiCl (355 mg, 8.40 mmol), Acetonitril (40 ml), Triethyl- $\alpha$ -phosphonopropionat (**114a**) (2.00 g, 8.40 mmol), DBU (1.05 ml, 7.00 mmol) und Benzaldehyd (0.72 ml, 7.00 mmol) eingesetzt. Nach 3 h rühren bei RT und Aufarbeitung mit Wasser (1 x 200 ml, 2 x 100 ml) und Diethylether (1 x 200 ml, 2 x 100 ml) und anschließender Reinigung (L = 20 cm,  $\varnothing$  = 4 cm, Hexan : Ethylacetat = 20 : 1) wurde (*E*)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureethylester (**82**) (1.03 g, 5.41 mmol, 77%) als farbloses Öl erhalten.



$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (190.24 g/mol):

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.35 (*t*, 3 H,  $^3J$  = 7.1 Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.12 (*d*, 3 H,  $^4J$  = 1.5 Hz,  $\text{CH}=\text{CCH}_3$ ), 4.27 (*q*, 2 H,  $^3J$  = 7.0 Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.32 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{para})$ ), 7.39 (*m<sub>c</sub>*, 4 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 7.69 (*q*, 1 H,  $^4J$  = 1.5 Hz,  $\text{C}=\text{CHPh}$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 14.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 14.4 ( $\text{CH}=\text{CCH}_3$ ), 61.0 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 128.3 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{para})$ ), 128.4 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{ortho})$ ), 128.7 ( $\text{C}=\text{CHPh}$ ), 129.7 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{meta})$ ), 136.1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}(\text{ipso})$ ), 138.7 ( $\text{C}=\text{CHPh}$ ), 168.8 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

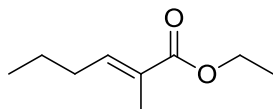
MS (EI, 70 eV, RT),  $m/z$  (%): 191 (11.8), 190 (97.2), 161 (23.9), 145 (75.9), 144 (19.2), 118 (12.5), 117 (100,  $\text{M}^+$ ), 116 (80.7), 115 (81.6), 91 (27.8).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3059w, 2983m, 1709s, 1636w, 1447w, 1366w, 1254s, 1203m, 1114s, 1032w, 998w, 930w, 863w, 765m, 701m.

DC:  $R_f$  = 0.30 (Hexan : Ethylacetat = 20 : 1).

### (E)-2-Methyl-2-hexensäureethylester (126)

Nach AAV 7 wurde aus LiCl (178 mg, 4.20 mmol), Acetonitril (20 ml), Triethyl- $\alpha$ -phosphonopropionat (**114a**) (1.00 g, 4.20 mmol), DBU (0.52 ml, 3.50 mmol) und Butyraldehyd (0.32 ml, 3.50 mmol) der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester **126** hergestellt. Nach Säulenchromatographie (L = 18 cm,  $\varnothing$  = 2 cm, Pentan : Diethylether = 50 : 1) wurde (E)-2-Methyl-2-hexensäureethylester (**126**) (480 mg, 3.07 mmol, 88%) als farbloses Öl erhalten.



$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$  (156.22 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.93 (t, 3 H,  $^3J$  = 7.4 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.29 (t, 3 H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.46 (app sext, 1 H,  $^3J$  = 7.4 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.82 (app q,  $^4J$  = 1.3 Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 2.14 (app qq, 2 H,  $^3J$  = 7.4 Hz,  $^4J$  = 1.3 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.18 (q, 2 H,  $^3J$  = 7.1 Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.75 (tq, 1 H,  $^3J$  = 7.4 Hz,  $^4J$  = 1.3 Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 12.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 14.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 30.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 60.4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 127.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 142.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 168.4 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MS (EI, 70 eV, ca. 150 °C),  $m/z$  (%): 156 (79.2), 128 (21.1), 115 (12.2), 113 (33.6), 111 (87.9), 109 (11.7), 102 (20.8), 95 (16.7), 87 (62.8), 83 (40.6), 82 (15.2), 81 (11.3), 74 (13.1), 71 (12.7), 55 (100,  $\text{M}^+$ ), 53 (13.4), 43 (12.7), 41 (33.6), 39 (16.0).

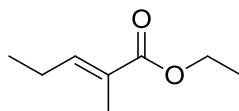
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2963s, 2873s, 1712s, 1651m, 1460m, 1368m, 1277s, 1224s, 1145s, 1095s, 1033m, 917w, 870w, 744m.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 68.97 (69.20), H: 10.40 (10.32).

DC:  $R_f$  = 0.48 (Pentan : Diethylether = 50 : 1).

### (E)-2-Methyl-2-pentensäureethylester (127)

Ethanol (40 ml), konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.46 ml, 8.60 mmol) und  $\text{MgSO}_4$  (1.03 g, 8.60 mmol) wurden vorgelegt und 15 min bei RT gerührt. Dazu wurde trans-2-Methyl-2-pentensäure (**120a**) (1.00 ml, 8.60 mmol) gegeben und 15 h unter Rückfluss erhitzt. Die weiße Suspension wurde anschließend mit Diethylether (200 ml) versetzt und mit Wasser (200 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Wasser (2 x 80 ml) gewaschen und die wässrigen Phasen wurden mit Diethylether (2 x 80 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 17 cm,  $\varnothing$  = 3 cm, Hexan : Ethylacetat = 40 : 1, 20 : 1) wurde (E)-2-Methyl-2-pentensäureethylester (**127**) (1.04 g, 7.31 mmol, 85%) als farbloses Öl erhalten.



$C_8H_{14}O_2$  (142.20 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.04 (t, 3 H,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $C(CH_3)=CHCH_2CH_3$ ), 1.28 (t, 3 H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 1.81 (m, 3 H,  $C(CH_3)=CH$ ), 2.17 (app quint x q, 2 H,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $^4J$  = 1.0 Hz,  $C(CH_3)=CHCH_2$ ), 4.17 (q, 2 H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 6.73 (tq, 1 H,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz,  $C(CH_3)=CH$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 12.2 ( $C(CH_3)=CH$ ), 13.1 ( $C(CH_3)=CHCH_2CH_3$ ), 14.4 ( $OCH_2CH_3$ ), 22.0 ( $C(CH_3)=CHCH_2$ ), 60.4 ( $OCH_2CH_3$ ), 127.3 ( $C(CH_3)=CH$ ), 143.8 ( $C(CH_3)=CH$ ), 168.4 ( $C=O$ ).

MS (EI, 70 eV, RT),  $m/z$  (%): 142 (38.4), 114 (25.4), 113 (20.4), 97 (59.7), 69 (100,  $M^+$ ), 67 (11.9), 41 (54.5), 39 (11.5).

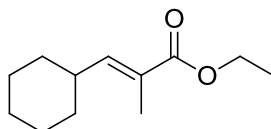
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2973s, 1713s, 1651m, 1460m, 1367m, 1274m, 1245s, 1145s, 1095s, 980w, 913w, 870w, 744m.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 67.77 (67.57), H: 9.98 (9.92).

DC:  $R_f$  = 0.40 (Hexan : Ethylacetat = 10 : 1).

## (E)- und (Z)-3-Cyclohexyl-2-methyl-2-propensäureethylester ((E)-128 und (Z)-128)

Nach AAV 7 wurde aus LiCl (178 mg, 4.20 mmol), Acetonitril (20 ml), Triethyl- $\alpha$ -phosphonopropionat (**114a**) (1.00 g, 4.20 mmol), 0.52 ml DBU (0.52 ml, 3.50 mmol) und Cyclohexanaldehyd (0.42 ml, 3.50 mmol) die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester (**(E)-128** bzw. (**(Z)-128**) hergestellt. Nach Säulenchromatographie (L = 20 cm,  $\varnothing$  = 4 cm, Pentan : Diethylether = 50 : 1) wurden (**(E)-3-Cyclohexyl-2-methyl-2-propensäureethylester ((E)-128**) (488 mg, 2.49 mmol, 71%) und (**(Z)-3-Cyclohexyl-2-methyl-2-propensäureethylester ((Z)-128**) (151 mg, 0.77 mmol, 22%) als farblose Öle erhalten.



$C_{12}H_{20}O_2$  (196.29 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.12-1.31 (m, 5 H,  $CH_2(Cy)$ ), 1.29 (t, 3 H,  $^3J$  = 7.1 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 1.62-1.75 (m, 5 H,  $CH_2(Cy)$ ), 1.84 (d, 3 H,  $^4J$  = 1.4 Hz,  $C(CH_3)=CH$ ), 2.31 (m, 1 H,  $CH(Cy)$ ), 4.17 (q, 2 H,  $^3J$  = 7.1 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 6.58 (dq, 1 H,  $^3J$  = 9.6 Hz,  $^4J$  = 1.4 Hz,  $C(CH_3)=CH$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 12.5 ( $C(CH_3)=CH$ ), 14.4 ( $OCH_2CH_3$ ), 25.7 (2 x  $CH_2(Cy)$ ), 26.0 ( $CH_2(Cy)$ ), 32.0 (2 x  $CH_2(Cy)$ ), 37.8 ( $CH(Cy)$ ), 60.5 ( $OCH_2CH_3$ ), 126.0 ( $C(CH_3)=CH$ ), 147.3 ( $C(CH_3)=CH$ ), 168.7 ( $C=O$ ).

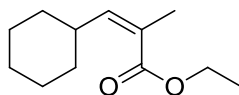
MS (EI, 70 eV, RT),  $m/z$  (%): 197 (12.8), 196 (100,  $M^+$ ), 151 (65.5), 150 (76.9), 149 (21.3), 123 (10.4), 122 (28.0), 121 (36.0), 115 (93.2), 107 (10.5), 102 (15.5), 95 (24.4), 93 (26.7), 87 (54.4), 82 (27.4), 81 (39.9), 79 (24.6), 69 (30.8), 67 (66.3), 55 (27.3), 41 (33.0), 39 (10.6).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2981m, 2927s, 2853s, 1711s, 1650m, 1448m, 1390w, 1367m, 1296m, 1272s, 1258s, 1223s, 1150s, 1099s, 1035m, 992w, 931w, 910w, 856w, 748m.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 73.54 (73.43), H: 10.52 (10.27).

DC:  $R_f$  = 0.27 (Pentan : Diethylether = 50 : 1).





$C_{12}H_{20}O_2$  (196.29 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.99-1.34 (*m*, 5 H,  $CH_2(Cy)$ ), 1.31 (*t*, 3 H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 1.63-1.71 (*m*, 5 H,  $CH_2(Cy)$ ), 1.87 (*d*, 3 H,  $^4J$  = 1.4 Hz,  $C(CH_3)=CH$ ), 2.89 (*m*, 1 H,  $CH(Cy)$ ), 4.19 (*q*, 2 H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 5.71 (*dq*, 1 H,  $^3J$  = 9.6 Hz,  $^4J$  = 1.4 Hz,  $C(CH_3)=CH$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 14.4 ( $OCH_2CH_3$ ), 20.8 ( $C(CH_3)=CH$ ), 25.8 (2 x  $CH_2(Cy)$ ), 26.1 ( $CH_2(Cy)$ ), 32.9 (2 x  $CH_2(Cy)$ ), 38.2 ( $CH(Cy)$ ), 60.1 ( $OCH_2CH_3$ ), 125.3 ( $C(CH_3)=CH$ ), 148.2 ( $C(CH_3)=CH$ ), 168.4 ( $C=O$ ).

MS (EI, 70 eV, RT),  $m/z$  (%): 196 (79.1), 151 (60.0), 150 (67.0), 149 (25.4), 122 (27.2), 121 (46.0), 115 (100,  $M^+$ ), 111 (12.4), 107 (11.7), 102 (17.8), 99 (10.1), 95 (33.3), 94 (10.1), 93 (48.6), 91 (11.3), 87 (69.3), 82 (36.2), 81 (45.4), 79 (32.8), 77 (10.1), 69 (22.0), 67 (54.6), 55 (22.7), 41 (31.8), 39 (10.3).

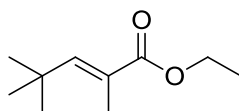
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2979m, 2928s, 2852s, 1715s, 1645m, 1450m, 1375m, 1301w, 1250m, 1214s, 1158s, 1103s, 1028m, 962w, 903w, 864w, 771w.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 73.58 (73.43), H: 10.54 (10.27).

DC:  $R_f$  = 0.19 (Pentan : Diethylether = 50 : 1).

### (E)-2,4,4-Trimethyl-2-pentensäureethylester (129)

Nach AAV 7 wurde LiCl (178 mg, 4.20 mmol), Acetonitril (20 ml), Triethyl- $\alpha$ -phosphonopropionat (114a) (1.00 g, 4.20 mmol), DBU (0.52 ml, 3.50 mmol) und Pivaldehyd (0.49 ml, 4.41 mmol) zusammen gegeben. Nach 15 h rühren wurde der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester 129 hergestellt. Nach Säulenchromatographie (L = 20 cm,  $\varnothing$  = 4 cm, Pentan : Diethylether = 50 : 1) wurde (E)-2,4,4-Trimethyl-2-pentensäureethylester (129) (349 mg, 2.05 mmol, 48%) als farbloses Öl erhalten.



$C_{10}H_{18}O_2$  (170.25 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.17 (*s*, 9 H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.27 (*t*, 3 H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 1.94 (*d*, 3 H,  $^4J$  = 1.4 Hz,  $C(CH_3)=CH$ ), 4.17 (*q*, 2 H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 6.79 (*q*, 1 H,  $^4J$  = 1.4 Hz,  $C(CH_3)=CH$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 13.4 ( $C(CH_3)=CH$ ), 14.4 ( $OCH_2CH_3$ ), 30.1 ( $C(CH_3)_3$ ), 33.0 ( $C(CH_3)_3$ ), 60.7 ( $OCH_2CH_3$ ), 126.8 ( $C(CH_3)=CH$ ), 151.1 ( $C(CH_3)=CH$ ), 169.4 ( $C=O$ ).

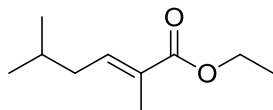
DC:  $R_f$  = 0.15 (Pentan : Diethylether = 50 : 1).

### (E)-2,5-Dimethyl-2-hexensäureethylester (290)

Nach AAV 7 wurde aus LiCl (355 mg, 8.40 mmol), Acetonitril (40 ml), Triethyl- $\alpha$ -phosphonopropionat (114a) (2.00 g, 8.40 mmol), DBU (1.10 ml, 7.00 mmol) und Isovaleraldehyd (0.76 ml, 7.00 mmol) der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester 290 hergestellt.

## Experimenteller Teil

Nach Säulenchromatographie (L = 25 cm, Ø = 3 cm, Hexan : Ethylacetat = 10 : 1) wurde (*E*)-2,5-Dimethyl-2-hexensäureethylester (**290**) (139 mg, 0.82 mmol, 12%) als farbloses Öl erhalten.



C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (170.25 g/mol):

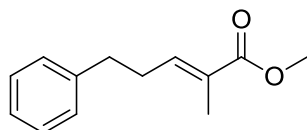
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.92 (*d*, 6 H, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29 (*t*, 3 H, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.75 (app *nontet*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.82 (app *dt*, 3 H, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 0.8 Hz, C(CH<sub>3</sub>)=CH), 2.06 (app *tq*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.19 (*q*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.78 (*tq*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, C(CH<sub>3</sub>)=CH).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 12.6 (C(CH<sub>3</sub>)=CH), 14.4 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.6 (2 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 37.9 (CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 60.5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 128.3 (C(CH<sub>3</sub>)=CH), 141.4 (C(CH<sub>3</sub>)=CH), 168.4 (C=O).

DC: *R*<sub>f</sub> = 0.50 (Hexan : Ethylacetat = 10 : 1).

### (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäuremethylester (**122**)

Nach AAV 7 wurde aus LiCl (320 mg, 7.54 mmol), Acetonitril (50 ml), Methyl-2-(diethoxyphosphoryl)propanoat (**114b**) (1.69g, 7.54 mmol), DBU (0.94 ml, 6.28 mmol) und Hydrozimtaldehyd (0.83 ml, 6.28 mmol) der α,β-ungesättigten Carbonsäureester **122** hergestellt. Nach Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 4.5 cm, Pentan : Ethylacetat = 3 : 1) wurden (*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäuremethylester (**122**) (0.74 g, 3.61 mmol, 58%) erhalten.



C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (204.26 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.80 (*s*, 3 H, CH=CCH<sub>3</sub>), 2.50 (*q*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.76 (*t*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, PhCH<sub>2</sub>), 3.74 (*s*, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.82 (*td*, 1 H, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, CH=CCH<sub>3</sub>), 7.21 (*m*, 3 H, C<sub>Ph</sub>H), 7.30 (*m*, 2 H, C<sub>Ph</sub>H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 12.3 (CH=CCH<sub>3</sub>), 30.5 (PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.6 (PhCH<sub>2</sub>), 51.6 (OCH<sub>3</sub>), 126.0 (C<sub>Ph</sub>H(*para*)), 128.1 (CH=CCH<sub>3</sub>), 128.3 (2 x C<sub>Ph</sub>H(*ortho*)), 128.5 (2 x C<sub>Ph</sub>H(*meta*)), 141.1 (C<sub>Ph</sub>(*ipso*)), 141.2 (CH=CCH<sub>3</sub>), 168.5 (C=O).

MS (EI, 70 eV, RT), *m/z* (%): 204 (15.7), 173 (5.6), 172 (7.1), 92 (9.0), 91 (100, M<sup>+</sup>), 65 (6.0).

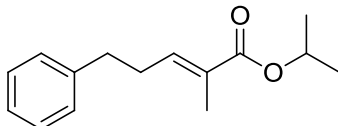
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3063w, 3027m, 2998m, 2950s, 2860m, 1714s, 1650s, 1605w, 1496m, 1437s, 1388w, 1361w, 1272s, 1195s, 1119s, 1083s, 1026m, 944w, 906w, 812w, 742s, 701s.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 75.21 (76.44), H: 8.16 (7.89).

DC: *R*<sub>f</sub> = 0.61 (Pentan : Ethylacetat = 3 : 1).

**(E)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureisopropylester (123)**

Nach **AAV 7** wurde aus LiCl (198 mg, 4.67 mmol), Acetonitril (26 ml), *iso*-Propyl-2-(diethoxyphosphoryl)propanoat (**114c**) (0.98g, 3.89 mmol), DBU (0.58 ml, 3.89 mmol) und Hydrozimtaldehyd (0.51 ml, 3.89 mmol) der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester **123** hergestellt. Nach Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 3.5 cm, Hexan : Ethylacetat = 20 : 1) wurden (E)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureisopropylester (**123**) (674 mg, 2.90 mmol, 75%) erhalten.



$C_{15}H_{20}O_2$  (232.32 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.32 (*d*, 6 H,  $C(CH_3)_2$ ), 1.80 (*s*, 3 H,  $CH=CCH_3$ ), 2.53 (*q*, 2 H,  $^3J$  = 8.0 Hz,  $PhCH_2CH_2$ ), 2.80 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 8.0 Hz,  $PhCH_2$ ), 5.11 (*sept.*, 1 H,  $OCH(CH_3)_2$ ), 6.84 (*td*, 1 H,  $^4J$  = 1.2 Hz,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $CH=CCH_3$ ), 7.26 (*m*, 3 H,  $C_{Ph}H$ ), 7.33 (*m*, 2 H,  $C_{Ph}H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 12.3 ( $CH=CCH_3$ ), 21.9 (2 x  $OCH(CH_3)_2$ ), 30.6 ( $PhCH_2CH_2$ ), 34.8 ( $PhCH_2$ ), 51.6 ( $OCH(CH_3)_2$ ), 126.0 ( $C_{Ph}H(para)$ ), 128.3 (2 x  $C_{Ph}H(ortho)$ ), 128.4 (2 x  $C_{Ph}H(meta)$ ), 128.8 ( $CH=CCH_3$ ), 140.5 ( $CH=CCH_3$ ), 141.3 ( $C_{Ph}(ipso)$ ) 167.6 ( $C=O$ ).

MS (EI, 70 eV, RT),  $m/z$  (%): 232 (3.3), 190 (21.6), 173 (12.2), 172 (5.6), 92 (8.9), 91 (100,  $M^+$ ), 65 (4.4).

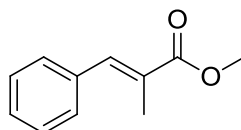
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3063w, 3028m, 2981s, 2934s, 2866w, 1709s, 1650m, 1604w, 1496w, 1453m, 1371m, 1268s, 1179s, 1108s, 1080s, 1030w, 1005w, 921m, 837w, 742s, 700s.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 77.62 (77.55), H: 9.06 (8.68).

DC:  $R_f$  = 0.27 (Hexan : Ethylacetat = 20 : 1).

**(E)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäuremethylester (124)**

Methanol (50 ml), konz.  $H_2SO_4$  (1.54 ml, 28.9 mmol) und  $MgSO_4$  (8.91 g, 74.0 mmol) wurden vorgelegt und 15 min bei RT gerührt. Dazu wurde *trans*-2-Methylzimtsäure (3.0 g, 18.5 mmol) gegeben und 42 h unter Rückfluss erhitzt. Die weisse Suspension wurde anschließend mit Diethylether (100 ml) versetzt und mit Wasser (150 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Wasser (2 x 100 ml) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Diethylether (2 x 80 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 5 cm, Pentan : Diethylether = 6 : 1) wurde (E)-2-Methyl-2-propensäuremethylester (**124**) (3.03 g, 172 mmol, 93%) als weissen Feststoff erhalten.



$C_{11}H_{12}O_2$  (176.21 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 2.12 (*d*, 3 H,  $^4J$  = 1.5 Hz,  $CH=CCH_3$ ), 3.82 (*s*, 3 H,  $OCH_3$ ), 7.33 (*m\_c*, 1 H,  $C_{Ph}H(para)$ ), 7.40 (*m\_c*, 4 H,  $C_{Ph}H$ ), 7.69 (*br q*, 1 H,  $^4J$  = 1.6 Hz,  $C=CHPh$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 14.1 ( $\text{CH}=\text{CCH}_3$ ), 52.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 128.3 ( $\text{C}=\text{CHPh}$ ), 128.3 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{para})$ ), 128.4 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{ortho})$ ), 129.6 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{meta})$ ), 135.8 ( $\text{C}_{\text{Ph}}(\text{ipso})$ ), 138.9 ( $\text{C}=\text{CHPh}$ ), 169.2 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MS (EI, 70 eV, RT),  $m/z$  (%): 177 (11.3), 176 (100,  $\text{M}^+$ ), 175 (19.6), 145 (45.0), 144 (15.6), 121 (15.5), 117 (77.6), 116 (83.5), 115 (74.2), 91 (22.7).

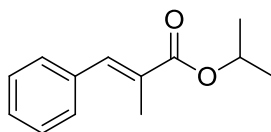
IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3084w, 2964w, 2876w, 1668m, 1651m, 1547s, 1516w, 1416w, 1306m, 1229w, 1130m, 1101w, 1043w, 978w, 833w, 775w, 675s, 646m.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 74.53 (74.98), H: 7.00 (6.86).

DC:  $R_f$  = 0.51 (Pentan : Diethylether = 6 : 1).

### (E)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäureisopropylester (125)

Isopropanol (60 ml), konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2.08 ml, 39.0 mmol) und  $\text{MgSO}_4$  (8.91 g, 74.0 mmol) wurden vorgelegt und 15 min bei RT gerührt. Dazu wurde *trans*-2-Methylzimtsäure (3.0 g, 18.5 mmol) gegeben und ca. 120 h unter Rückfluss erhitzt. Die weisse Suspension wurde anschließend mit Diethylether (150 ml) versetzt und mit Wasser (200 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Wasser (2 x 100 ml) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Diethylether (2 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 21 cm,  $\varnothing$  = 5 cm, Pentan : Diethylether = 6 : 1) wurde (E)-2-Methyl-2-propensäureisopropylester (**125**) (3.19 g, 156 mmol, 84%) als farbloses Öl erhalten.



$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (204.26 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.32 (d, 6 H,  $^3J$  = 6.3 Hz,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.11 (d, 3 H,  $^4J$  = 1.0 Hz,  $\text{CH}=\text{CCH}_3$ ) 5.14 (sept, 1 H,  $^3J$  = 6.3 Hz,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.33 (m, 1 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{para})$ ), 7.39 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 7.67 (br q, 1 H,  $^4J$  = 1.0 Hz,  $\text{C}=\text{CHPh}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 14.0 ( $\text{CH}=\text{CCH}_3$ ), 21.9 (2 x  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), (68.1 ( $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 128.3 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{para})$ ), 128.5 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{ortho})$ ), 129.2 ( $\text{C}=\text{CHPh}$ ), 129.7 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{meta})$ ), 136.1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}(\text{ipso})$ ), 138.5 ( $\text{C}=\text{CHPh}$ ), 169.2 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MS (EI, 70 eV, RT),  $m/z$  (%): 205 (9.2), 204 (76.6), 162 (67.4), 161 (63.3), 146 (10.1), 145 (67.5), 118 (15.4), 117 (92.4), 116 (100,  $\text{M}^+$ ), 115 (69.8), 91 (25.7), 43 (12.9).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3059w, 3026w, 2981s, 2936w, 2875w, 1708s, 1636w, 1492w, 1449m, 1359m, 1257s, 1205s, 1181m, 1106s, 998w, 926m, 869w, 831w, 766m, 741w, 701m.

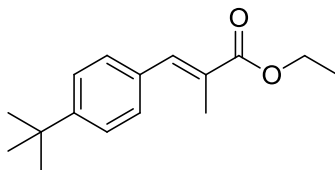
EA [gefunden (berechnet)]: C: 75.86 (76.44), H: 8.08 (7.89).

DC:  $R_f$  = 0.49 (Pentan : Diethylether = 6 : 1).

### (E)-3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propensäureethylester (130)

Nach AAV 7 wurde LiCl (608 mg, 14.3 mmol), Acetonitril (65 ml), Triethyl- $\alpha$ -phosphonopropionat (3.42 g, 14.3 mmol), DBU (1.79 ml, 11.9 mmol) und 4-tert-Butylbenzaldehyd (2.0 ml, 11.9 mmol) eingesetzt. Nach 18 h rühren bei RT und Aufarbeitung mit Wasser (1 x 100 ml, 2 x 80 ml) und Diethylether (1 x 100 ml, 2 x 80 ml) und

anschließender Reinigung (L = 20 cm, Ø = 4.5 cm, Hexan : Ethylacetat = 20 : 1) wurde (*E*)-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propensäureethylester (**130**) (1.72 g, 7.35 mmol, 51%) als farbloses Öl erhalten.



C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (246.34 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.34 (s, 9 H, PhC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.35 (t, 3 H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.14 (d, 3 H, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, CH=CCH<sub>3</sub>), 4.27 (q, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.36 (m<sub>c</sub>, 2 H, C<sub>Ph</sub>H(*ortho*)), 7.42 (m<sub>c</sub>, 2 H, C<sub>Ph</sub>H(*meta*)), 7.66 (br. s, 1 H, C=CHPh).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 14.1 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.3 (CH=CCH<sub>3</sub>), 31.2 (3 x PhC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.7 (PhC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 60.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 125.3 (2 x C<sub>Ph</sub>H(*meta*)), 127.8 (C=CHPh), 129.6 (2 x C<sub>Ph</sub>H(*ortho*)), 133.1 (C<sub>Ph</sub>(*ipso*)CH=C), 138.5 (C=CHPh), 151.5 (C<sub>Ph</sub>(*ipso*)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 168.8 (C=O).

MS (EI, 70 eV, RT), *m/z* (%): 247 (4.3), 246 (24.5), 232 (14.2), 231 (100, M<sup>+</sup>), 157 (6.6), 129 (4.3), 115 (4.2), 57 (3.2).

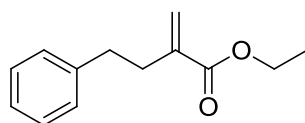
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2963s, 2906w, 2871w, 1709s, 1634w, 1508w, 1461m, 1393w, 1366m, 1318w, 1291w, 1255s, 1213m, 1110s, 1032w, 994w, 919w, 836m, 757w, 739w.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 78.06 (78.01), H: 9.29 (9.00).

DC: *R<sub>f</sub>* = 0.31 (Hexan : Ethylacetat = 20 : 1).

## 2-Methylen-4-phenylbutansäureethylester (**131**)<sup>[19]</sup>

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (220 mg, 5.5 mmol) in DMSO (5 ml) wurde bei RT Triethylphosphonoacetat (0.99 ml, 5.0 mmol) zugetropft und 30 min bei RT gerührt. Zu dieser Suspension wurde langsam (2-Iodoethyl)benzen (565 µl, 5.0 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde nun bei 60 °C 2 h lang gerührt. Nach 2 h wurde die Reaktion mit Wasser (50 ml) gequencht und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 30 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zu diesem öligen Rückstand wurde THF (5 ml), eine K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (1g in 2.5 ml Wasser, 7.24 mmol) und zuletzt 36%ige aq. Formaldehyd-Lösung (5 ml, 65.3 mmol) gegeben. Dieses Gemisch wurde 2 h bei 80 °C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt war, wurde es mit Wasser (30 ml) versetzt und mit Ethylacetat (3 x 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 22 cm, Ø = 3.5 cm, Hexan : Ethylacetat = 20 : 1) wurde 2-Methylen-4-phenylbutansäureethylester (**131**) (297 mg, 1.35 mmol, 29%) als farbloses Öl erhalten.



C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (204.26 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.32 (t, 3 H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.62 (m<sub>c</sub>, 2 H, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.80 (m<sub>c</sub>, 2 H, PhCH<sub>2</sub>), 4.22 (q, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.50 (q, 1 H,

$^4J = 1.2$  Hz, C=CHH), 6.16 (d, 1 H,  $^4J = 1.2$  Hz, C=CHH), 7.20 (m, 3 H, C<sub>Ph</sub>H), 7.29 (m<sub>c</sub>, 2 H, C<sub>Ph</sub>H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta = 14.1$  (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 34.0 (PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.9 (PhCH<sub>2</sub>), 60.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 124.7 (CH<sub>2</sub>=C), 125.9 (C<sub>Ph</sub>H(*para*)), 128.3 (2 x C<sub>Ph</sub>H(*ortho*)), 128.5 (2 x C<sub>Ph</sub>H(*meta*)), 140.4 (CH<sub>2</sub>=CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph), 141.7 (C<sub>Ph</sub>(*ipso*)), 166.9 (C=O).

MS (EI, 70 eV, RT),  $m/z$  (%): 204 (10.0), 159 (11.6), 158 (19.4), 131 (8.7), 130 (23.4), 129 (9.4), 91 (100, M<sup>+</sup>), 65 (6.7).

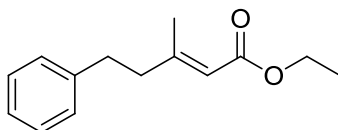
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3064w, 3028w, 2983m, 2933m, 2866w, 1717s, 1632w, 1497w, 1453m, 1408w, 1370w, 1307m, 1245m, 1186s, 1135s, 1075w, 1030m, 945w, 862w, 817w, 748w, 700m.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 76.32 (76.44), H: 8.22 (7.89).

DC:  $R_f = 0.33$  (Hexan : Ethylacetat = 20 : 1).

### (*E*)- und (*Z*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester ((*E*)-89 und (*Z*)-89)

Nach AAV 7 wurde aus LiCl (169 mg, 4.00 mmol), Acetonitril (20 ml), Triethylphosphonoacetat (0.50 ml, 3.30 mmol), DBU (0.50 ml, 3.30 mmol) und 4-Phenyl-2-butanon (0.80 ml, 4.00 mmol) die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester (*E*)-89 bzw. (*Z*)-89 hergestellt. Nach Säulenchromatographie (L = 25 cm, Ø = 2 cm, Hexan : Ethylacetat = 40 : 1) wurden (*E*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester ((*E*)-89) (250 mg, 1.15 mmol, 34%) und (*Z*)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester ((*Z*)-89) (145 mg, 0.66 mmol, 20%) als farblose Öle erhalten.



C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (218.29 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta = 1.20$  (t, 3 H,  $^3J = 7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.14 (d, 3 H,  $^4J = 1.2$  Hz, CH=CCH<sub>3</sub>), 2.37 (dd, 2 H,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^3J = 10.1$  Hz, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.71 (dd, 2 H,  $^3J = 10.6$  Hz,  $^3J = 8.3$  Hz, PhCH<sub>2</sub>), 4.07 (q, 2 H,  $^3J = 7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.62 (q, 1 H,  $^4J = 1.2$  Hz, CH=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>), 7.10-7.24 (m, 5 H, C<sub>Ph</sub>H).

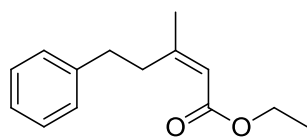
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta = 14.4$  (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.0 (CH=CCH<sub>3</sub>), 34.0 (PhCH<sub>2</sub>), 42.8 (PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 59.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 116.1 (CH=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>), 126.2 (C<sub>Ph</sub>H(*para*)), 128.3 (2 x C<sub>Ph</sub>H(*ortho*)), 128.5 (2 x C<sub>Ph</sub>H(*meta*)), 141.2 (C<sub>Ph</sub>(*ipso*)), 159.0 (CH=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>), 166.9 (C=O).

MS (EI, 70 eV, RT),  $m/z$  (%): 218 (4.7), 173 (13.6), 172 (5.4), 145 (12.6), 144 (29.7), 129 (12.2), 92 (7.3), 91 (100, M<sup>+</sup>), 65 (6.1).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3063w, 3028w, 2981m, 2937m, 1715s, 1649m, 1604w, 1496w, 1452m, 1369w, 1272w, 1223s, 1146s, 1096w, 1049m, 863w, 746w, 700m.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 76.87 (77.03), H: 8.59 (8.31).

DC:  $R_f = 0.43$  (Hexan : Ethylacetat = 10 : 1).



C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (218.29 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta = 1.20$  (t, 3 H,  $^3J = 7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 3 H, CH=CCH<sub>3</sub>), 2.71 (dd, 2 H,  $^3J = 10.3$  Hz,  $^3J = 9.1$  Hz, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.82 (dd, 2 H,  $^3J = 9.9$  Hz,



$^3J = 9.1$  Hz,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.07 ( $q$ , 2 H,  $^3J = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 5.62 ( $s$ , 1 H,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ), 7.11 ( $m_c$ , 1 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}H(\text{para})$ ), 7.19 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}H$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 14.4$  ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 25.6 ( $\text{CH}=\text{CCH}_3$ ), 34.6 ( $\text{PhCH}_2$ ), 35.6 ( $\text{PhCH}_2\text{CH}_2$ ), 59.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 116.7 ( $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ), 126.0 ( $\text{C}_{\text{Ph}}H(\text{para})$ ), 128.4 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}H(\text{ortho})$ ), 128.5 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}H(\text{meta})$ ), 141.8 ( $\text{C}_{\text{Ph}}(\text{ipso})$ ), 159.5 ( $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ), 166.3 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MS (EI, 70 eV, RT),  $m/z$  (%): 218 (10.5), 173 (17.9), 172 (11.1), 145 (14.1), 144 (27.9), 129 (12.0), 128 (5.5), 92 (6.9), 91 (100,  $\text{M}^+$ ), 65 (7.3).

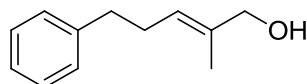
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3062m, 3027m, 2980s, 2935s, 2863m, 1712s, 1649s, 1605w, 1495m, 1448s, 1375m, 1327w, 1229m, 1165s, 1096w, 1053m, 981w, 860m, 748m, 700m.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 76.69 (77.03), H: 8.59 (8.31).

DC:  $R_f = 0.50$  (Hexan : Ethylacetat = 10 : 1).

### (*E*)-2-Methyl-5-phenylpent-2-en-1-ol ((*E*)-80)<sup>[20]</sup>

(*E*)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester ((*E*)-85) (750 mg, 3.44 mmol) wurden in Dichlormethan (30 ml) vorgelegt und auf  $-78$  °C gekühlt. Es wurde eine 1 M DIBAL-Lösung (12.1 ml, 12.1 mmol) zugegeben, über Nacht gerührt und dabei auf RT erwärmen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter Natriumsulfatlösung (15 ml) gequenchet, mit Dichlormethan (200 ml) versetzt und mit Wasser (200 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Wasser (2 x 100 ml) gewaschen und die wässrigen Phasen wurden mit Dichlormethan (2 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 20 cm,  $\varnothing = 3.5$  cm, Hexan : Ethylacetat = 4 : 1) wurde (*E*)-2-Methyl-5-phenylpent-2-en-1-ol ((*E*)-80) (504 mg, 2.86 mmol, 83%) als farbloses Öl erhalten.



$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$  (176.25 g/mol):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 1.41$  ( $s$ , 1 H, OH), 1.62 ( $m$ , 3 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 2.36 (app  $q$ , 2 H,  $^3J = 7.6$  Hz,  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.68 ( $t$ , 2 H,  $^3J = 7.6$  Hz,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.99 ( $s$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 5.47 ( $tq$ , 1 H,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 7.17-7.30 ( $m$ , 5 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}H$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 13.7$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 29.6 ( $\text{PhCH}_2\text{CH}_2$ ), 35.8 ( $\text{PhCH}_2$ ), 68.9 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 125.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 125.9 ( $\text{C}_{\text{Ph}}H(\text{para})$ ), 128.3 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}H(\text{ortho})$ ), 128.5 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}H(\text{meta})$ ), 135.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 142.0 ( $\text{C}_{\text{Ph}}(\text{ipso})$ ).

MS (EI, 70 eV, ca. 100 °C),  $m/z$  (%): 176 (8.3), 158 (29.0), 104 (14.5), 92 (49.2), 91 (100,  $\text{M}^+$ ), 84 (14.7), 65 (11.7), 43 (43.0).

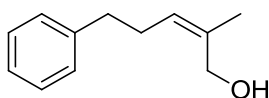
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3342s, br, 3063w, 3027m, 2922s, 2858s, 1604w, 1496m, 1452s, 1384w, 1220w, 1072m, 1005s, 852w, 748m, 699s.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 81.43 (81.77), H: 9.50 (9.15)

DC:  $R_f = 0.42$  (Hexan : Ethylacetat = 4 : 1).

### (Z)-2-Methyl-5-phenylpent-2-en-1-ol ((Z)-80)<sup>[20]</sup>

(Z)-2-Methyl-5-phenyl-2-pentensäureethylester ((Z)-85) (100 mg, 0.46 mmol) wurde in Dichlormethan (4 ml) vorgelegt und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Es wurde eine 1 M DIBAL-Lösung (1.40 ml, 1.40 mmol) zugegeben und für 2 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter Natriumsulfatlösung (1 ml) gequenchet, mit Dichlormethan (100 ml) versetzt und mit Wasser (100 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Wasser (2 x 75 ml) gewaschen und die wässrigen Phasen wurden mit Dichlormethan (2 x 75 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 15 cm, Ø = 2.0 cm, Hexan : Ethylacetat = 4 : 1) wurde (Z)-2-Methyl-5-phenylpent-2-en-1-ol ((Z)-80) (45 mg, 0.26 mmol, 56%) als farbloses Öl erhalten.



$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$  (176.25 g/mol):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.91 (s, 1 H, OH), 1.77 (app q, 3 H,  $^4J$  = 1.2 Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 2.38 (qq, 2 H,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $^4J$  = 1.2 Hz,  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.67 (t, 2 H,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.94 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 5.34 (m, 1 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 7.16-7.21 (m, 3 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 7.26-7.31 (m, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 21.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 29.6 ( $\text{PhCH}_2\text{CH}_2$ ), 36.0 ( $\text{PhCH}_2$ ), 61.5 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 125.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 127.1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{para})$ ), 128.3 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{ortho})$ ), 128.7 (2 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\text{meta})$ ), 135.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ ), 141.8 ( $\text{C}_{\text{Ph}}(\text{ipso})$ ).

MS (EI, 70 eV, RT),  $m/z$  (%): 176 (3.3), 158 (36.0), 143 (24.5), 129 (7.9), 115 (5.1), 104 (16.1), 92 (48.1), 91 (100,  $\text{M}^+$ ), 84 (7.3), 65 (15.1), 43 (42.7), 41 (11.2), 39 (6.8).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3341s, br, 3063w, 3027m, 2925s, 2858s, 1603w, 1496m, 1452s, 1378w, 1245w, 1075w, 1005s, 948w, 843w, 748m, 700s.

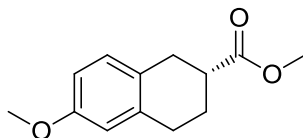
DC:  $R_f$  = 0.18 (Hexan : Ethylacetat = 4 : 1).



## 13. Platensimycin-Zwischenprodukte

### 13.1 Hydrierung von 6-Methoxy-3,4-dihydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester<sup>[21]</sup>

6-Methoxy-3,4-dihydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester (**55**) (6.0 g, 27.5 mmol) und Diazaphospholidin-Iridium-Komplex (**67c**) (100.5 mg, 0.055 mmol) wurden in einem Hochdruck-Stahl-Autoklaven (120 ml) mit mechanischem Rührer gegeben und in Dichlormethan (60 ml) gelöst. Der Autoklav wurde mit Wasserstoff 3 mal gespült und danach auf 50 bar eingestellt. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h bei 50 bar Wasserstoff und Raumtemperatur gerührt. Nach 20 h wurde der Druck abgelassen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch aus *n*-Hexan : Ethylacetat 20 : 1 gelöst und über Kieselgel (h = 8 cm, Ø = 5 cm) filtriert. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, konnte (*R*)-6-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester (**(R)-146**) (6.02 g, 27.3 mmol, 99%, 99% *ee*) als leicht gelbliches Öl erhalten werden.



Der Umsatz wurde mittels achiraler GC bestimmt: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 10 min, 60 kPa He,  $t_{R1}$  = 24.0 min (**146**),  $t_{R2}$  = 26.1 min (**55**).

Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC bestimmt: Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan/*i*PrOH 99:1, 20 °C, 0.5 ml/min, 220 nm,  $t_{R1}$  = 17.0 min (**(R)-146**),  $t_{R2}$  = 26.1 min (**(S)-146**).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (220.26 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.79-1.91 (*m*, 1 H, COCHCHHCH<sub>2</sub>Ph), 2.15-2.24 (*m*, 1 H, COCHCHHCH<sub>2</sub>Ph), 2.67-2.77 (*m*, 1H, COCHCH<sub>2</sub>CHHPh), 2.80-3.02 (*m*, 4 H, 1 x COCHCH<sub>2</sub>CHHPh), 2 x COCHCH<sub>2</sub>Ph), 1 x COCH), 3.73 (*s*, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.77 (*s*, 3 H, PhOCH<sub>3</sub>), 6.62 (*d*, 1 H, <sup>4</sup>*J* = 2.6 Hz, C<sub>Ph</sub>H), 6.70 (*dd*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 8.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.6 Hz, C<sub>Ph</sub>H), 7.01 (*d*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 8.5 Hz, C<sub>Ph</sub>H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 25.8 (COCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph), 28.8 (COCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph), 30.9 (COCHCH<sub>2</sub>Ph), 40.2 (COCHCH<sub>2</sub>Ph), 51.7 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 55.2 (PhOCH<sub>3</sub>), 112.2 (C<sub>Ph</sub>H), 113.4 (C<sub>Ph</sub>H), 127.0 (C<sub>Ph</sub>), 129.9 (C<sub>Ph</sub>H), 136.8 (C<sub>Ph</sub>), 157.8 (C<sub>Ph</sub>), 175.9 (C=O).

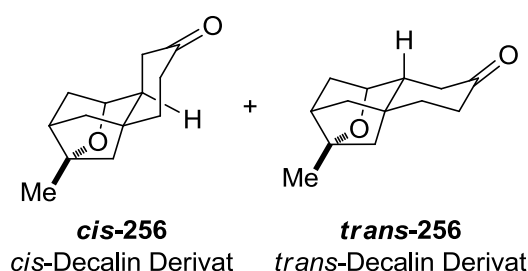
[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +52.7 (*c* = 1.16, CHCl<sub>3</sub>).

DC: *R*<sub>f</sub> = 0.44 (Hexan : Ethylacetat = 3 : 1).

### 13.2 Hydrierung von (1*S*,7*S*,9*S*,12*S*)-9-Methyl-8-oxatetracyclo[5.3.3.0<sup>1,6</sup>.0<sup>9,11</sup>]trideca-2,5-dien-4-on (**56**)<sup>[21]</sup>

(1*S*,7*S*,9*S*,12*S*)-9-Methyl-8-oxatetracyclo[5.3.3.0<sup>1,6</sup>.0<sup>9,11</sup>]trideca-2,5-dien-4-on (**56**) (33.6 mg, 0.166 mmol) und der Diazaphospholidin-Iridium-Komplex (**67c**) (6.07 mg, 3.32 µmol) wurden in einem trockenen Glasfläschchen mit einem kleinen Magnetührer in Dichlormethan

(0.8 ml) gelöst. Das Glasfläschchen wurde in einen Autoklaven gestellt, welcher 3 mal mit Wasserstoff gespült wurde bevor auf 50 bar Wasserstoffdruck eingestellt wurde. Danach erwärmte man den Autoklaven auf 40 °C und rührte 65 h. Nach 65 h bei 40 °C wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck wurde entlastet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde in einem Gemisch aus Hexan/Ethylacetat 1:1 gelöst und durch Kieselgel ( $h = 5\text{ cm}$ ,  $\varnothing = 0.5\text{ cm}$ ) filtriert. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, erhielt man ein Produktgemisch von *cis*-Decalin-Derivat **cis-256** und *trans*-Decalin-Derivat **trans-256** als bräunliches Öl (28.7 mg, 84%). Das Produkt wurde mittels GC analysiert. Der *dr* konnte hier nicht genau bestimmt werden, da sich im Bereich von  $t_R = 22.2\text{--}22.8\text{ min}$  mehrere Peaks überlagerten. Das  $^1\text{H}$ -NMR wurde von Konrad Tiefenbacher an der Universität in Wien durchgeführt. Die NMR-Analyse ergab ein *dr* von 40 : 1, das *trans*-Decalin-Derivat **trans-256** konnte nur in Spuren gefunden werden (Vergleich der Integrale bei 2.75 ppm und 4.08 ppm).



Der Umsatz wurde mittels achiraler GC bestimmt: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 10 min, 60 kPa He,  $t_{R1} = 22.28\text{ min}$  (**cis-256**),  $t_{R2} = 22.63\text{ min}$  (**trans-256**),  $t_{R2} = 25.20\text{ min}$  (Startmaterial **56**).

### Analytische Daten von **cis-256**:

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (206.28 g/mol)

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.41$  (s, 3 H), 1.42-1.45 (m, 1 H), 1.53 (d, 1 H,  $J = 11.3\text{ Hz}$ ), 1.60-1.65 (m, 1 H), 1.70 (dd, 1 H,  $J = 11.3\text{ Hz}$ ,  $J = 3.4\text{ Hz}$ ), 1.82 (td, 1 H,  $J = 13.3\text{ Hz}$ ,  $J = 5.8\text{ Hz}$ ), 1.85-1.91 (m, 2 H), 2.02-2.06 (m, 1 H), 2.07-2.11 (m, 1 H), 2.23-2.27 (m, 2 H), 2.29-2.37 (m, 3 H), 4.08 (t, 1 H,  $J = 3.6\text{ Hz}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.1$  ( $\text{CH}_3$ ), 35.1 ( $\text{CH}_2$ ), 37.1 ( $\text{CH}_2$ ), 39.2 ( $\text{CH}_2$ ), 40.0 ( $\text{CH}_2$ ), 41.6 ( $\text{CH}_2$ ), 44.4 (C), 45.0 (CH), 45.2 (CH), 52.8 ( $\text{CH}_2$ ), 79.3 (CH), 86.1 (C), 210.6 (C=O).

$[\alpha]_D^{20}$ : -12.1 ( $c = 0.95$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

DC:  $R_f = 0.54$  (Hexan : Ethylacetat = 1 : 1).

### Analytische Daten von **trans-256**:

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (206.28 g/mol)

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  (d, 1 H,  $J = 11.5\text{ Hz}$ ), 1.40 (dd, 1 H,  $J = 11.5\text{ Hz}$ ,  $J = 3.7\text{ Hz}$ ), 1.42 (s, 3 H), 1.60-1.63 (m, 1 H), 1.68-1.83 (m, 4 H), 1.99-2.03 (m, 1 H), 2.22 (ddd, 1 H,  $J = 14.7\text{ Hz}$ ,  $J = 4.4\text{ Hz}$ ,  $J = 1.6\text{ Hz}$ ), 2.27-2.34 (m, 4 H), 2.75 (t, 1 H,  $J = 14.1\text{ Hz}$ ), 3.97 (d, 1 H,  $J = 4.5\text{ Hz}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.3$  ( $\text{CH}_3$ ), 35.0 ( $\text{CH}_2$ ), 39.4 ( $\text{CH}_2$ ), 41.5 ( $\text{CH}_2$ ), 42.7 ( $\text{CH}_2$ ), 44.4 (CH), 44.7 (CH), 44.9 (C), 45.4 ( $\text{CH}_2$ ), 47.6 ( $\text{CH}_2$ ), 79.8 (CH), 87.3 (C), 212.0 (C=O).

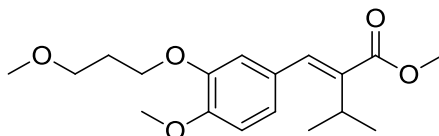
DC:  $R_f = 0.57$  (Hexan : Ethylacetat = 1 : 1).

## 14. Alskiren-Zwischenstufen

### 14.1 Synthesen der Zwischenstufen

#### (*E*)-Methyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutanoat (**269**)

(*E*)-2-(4-Methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutansäure (**265**) (1.0 g, 3.24 mmol) wurde in Methanol (40 ml) gelöst, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.36 ml, 6.81 mmol) und Magnesiumsulfat (1.56 g, 13.0 mmol) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch ca. 48 h unter Rückfluss erhitzt. Die weiße Suspension wurde anschließend mit Diethylether (100 ml) versetzt und mit Wasser (150 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Wasser (2 x 100 ml) gewaschen und die wässrigen Phasen wurden mit Diethylether (2 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 23 cm, Ø = 3.5 cm, Pentan : Diethylether = zuerst 2 : 1, dann 1 : 1) wurde (*E*)-Methyl-3-(4-methoxy-3-(methoxypropoxy)phenyl)-2-methylacrylat (**269**) (321 mg, 1.0 mmol, 31%) als farbloses Öl erhalten. Das Startmaterial **265** konnte zum Teil wieder zurück gewonnen werden (463 mg, 45%).



<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.24 (d, 6 H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.10 (quint, 2 H, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.20 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.35 (s, 3 H, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.57 (t, 2 H, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.78 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.88 (s, 3 H, PhOCH<sub>3</sub>), 4.11 (t, 2 H, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, PhOCH<sub>2</sub>), 6.88 (m<sub>c</sub>, 3 H, 3 x C<sub>Ph</sub>H), 7.46 (s, 1 H, C=CHPh).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 21.3 (2 x CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.6 (CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.5 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 51.3 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 56.0 (PhOCH<sub>3</sub>), 58.7 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 66.0 (PhOCH<sub>2</sub>), 69.2 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 111.3 (C<sub>Ph</sub>H), 114.2 (C<sub>Ph</sub>H), 122.0 (C<sub>Ph</sub>H), 128.6 (C<sub>Ph</sub>CH=C), 137.6 (C=CHPh), 137.7 (C=CHPh), 148.1 (C<sub>Ph</sub>OCH<sub>2</sub>), 149.4 (C<sub>Ph</sub>OCH<sub>3</sub>), 168.3 (C=O).

MS (EI, 70 eV, ca. 150 °C), m/z (%): 323 (19.0), 322 (100, M<sup>+</sup>), 291 (3.4), 263 (4.3), 262 (9.8), 218 (3.2), 217 (9.1), 203 (6.9), 191 (12.3), 190 (16.0), 189 (9.9), 175 (9.9), 159 (6.5), 115 (3.2), 73 (38.8), 45 (30.0), 41 (5.2).

IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2953m, br, 2877w, 1710s, 1601w, 1513s, 1438m, 1386w, 1329w, 1241s, 1137s, br, 1031s, 932w, 855w, 810w, 771w.

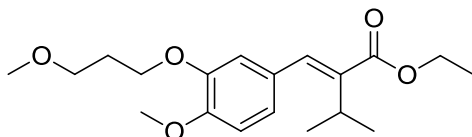
EA [gefunden (berechnet)]: C: 67.12 (67.06), H: 8.27 (8.13).

DC: R<sub>f</sub> = 0.29 (Pentan : Diethylether = 1 : 1).

#### (*E*)-Ethyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutanoat (**270**)

(*E*)-2-(4-Methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutansäure (**265**) (1.0 g, 3.24 mmol) wurde in Dichlormethan (20 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Danach wurden TEA (0.5 ml, 3.57 mmol) zugetropft und anschließend Thionylchlorid (0.26 ml, 3.57 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 0 °C gerührt und danach Ethanol

(0.28 ml, 4.86 mmol) zugegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei RT gerührt. Die gelbe Lösung wurde anschließend mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (100 ml) gewaschen und die wässrigen Phasen wurden mit Dichlormethan (2 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 5 cm, Pentan : Diethylether = zuerst 3 : 1, dann 2 : 1, zuletzt 1 : 1) wurde (*E*)-Ethyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutanoat (**270**) (0.78 g, 2.32 mmol, 72%) als farbloses Öl erhalten.



**<sup>1</sup>H NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): δ = 1.22 (*d*, 6 H, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.31 (*t*, 3 H, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.02 (*quint*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.18 (*sept*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.30 (*s*, 3 H, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.52 (*t*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.83 (*s*, 3 H, PhOCH<sub>3</sub>), 4.04 (*t*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz, PhOCH<sub>2</sub>), 4.19 (*q*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.88 (*m<sub>c</sub>*, 3 H, 3 x C<sub>Ph</sub>H), 7.42 (*s*, 1 H, C=CHPh).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz): δ = 14.2 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.0 (2 x CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.7 (CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.7 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 55.9 (PhOCH<sub>3</sub>), 58.5 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 60.2 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 66.1 (PhOCH<sub>2</sub>), 69.2 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 111.6 (C<sub>Ph</sub>H), 114.3 (C<sub>Ph</sub>H), 122.0 (C<sub>Ph</sub>H), 128.7 (C<sub>Ph</sub>CH=C), 137.2 (C=CHPh), 138.0 (C=CHPh), 148.3 (C<sub>Ph</sub>OCH<sub>2</sub>), 149.5 (C<sub>Ph</sub>OCH<sub>3</sub>), 167.8 (C=O).

**MS** (EI, 70 eV, RT), *m/z* (%): 337 (17.8), 336 (100, M<sup>+</sup>), 291 (5.2), 263 (6.4), 262 (13.3), 217 (9.7), 203 (5.8), 191 (11.7), 190 (14.6), 189 (5.6), 175 (7.9), 159 (5.9), 73 (38.6), 45 (31.7), 41 (5.5).

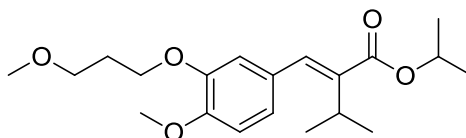
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2958m, 1707s, 1600w, 1513m, 1464w, 1388w, 1327w, 1239s, 1136s, 1034m, 913w, 859w, 810w, 771w.

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 67.76 (67.83), H: 8.43 (8.39).

**DC**: *R<sub>f</sub>* = 0.18 (Pentan : Diethylether = 2 : 1).

### (*E*)-Isopropyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutanoat (**271**)

(*E*)-2-(4-Methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutansäure (**265**) (500 mg, 1.62 mmol) wurde in Dichlormethan (10 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Danach wurden TEA (0.24 ml, 1.70 mmol) zugetropft und anschließend Thionylchlorid (118 µl, 1.62 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 0 °C gerührt und danach Isopropanol (0.3 ml, 3.91 mmol) zugegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch 20 h bei RT gerührt. Die gelbe Lösung wurde anschließend mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Wasser (2 x 100 ml) gewaschen und die wässrigen Phasen wurden mit Dichlormethan (2 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 18 cm, Ø = 3,5 cm, Pentan : Diethylether = 2 : 1) wurde (*E*)-Isopropyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutanoat (**271**) (420 mg, 1.20 mmol, 74%) als farbloses Öl erhalten.



**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.22 (*d*, 6 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $\text{CH}=\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.29 (*d*, 6 H,  $^3J$  = 6.3 Hz,  $\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.03 (*quint*, 2 H,  $^3J$  = 6.3 Hz,  $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.17 (*sept*, 1 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $\text{CH}=\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.30 (*s*, 3 H,  $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.52 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 6.3 Hz,  $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.83 (*s*, 3 H,  $\text{PhOCH}_3$ ), 4.05 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 6.3 Hz,  $\text{PhOCH}_2$ ), 5.08 (*sept*, 1 H,  $^3J$  = 6.3 Hz,  $\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.88 (*m<sub>c</sub>*, 3 H, 3 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 7.39 (*s*, 1 H,  $\text{C}=\text{CHPh}$ ).  
 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz):  $\delta$  = 21.1 (2 x  $\text{CH}=\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.8 (2 x  $\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.7 ( $\text{CH}=\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.7 ( $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2$ ), 55.9 ( $\text{PhOCH}_3$ ), 58.5 ( $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 66.0 ( $\text{PhOCH}_2$ ), 67.6 ( $\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 69.2 ( $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 111.6 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 114.3 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 122.0 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 128.8 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{CH}=\text{C}$ ), 136.9 ( $\text{C}=\text{CHPh}$ ), 138.4 ( $\text{C}=\text{CHPh}$ ), 148.3 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{OCH}_2$ ), 149.5 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{OCH}_3$ ), 167.4 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**MS** (EI, 70 eV, ca. 100 °C),  $m/z$  (%): 351 (19.1), 350 (100,  $\text{M}^+$ ), 291 (7.1), 263 (6.9), 262 (9.4), 217 (9.6), 203 (6.8), 191 (10.1), 190 (7.5), 189 (6.1), 175 (6.0), 159 (5.3), 73 (44.8), 45 (31.4), 43 (6.7), 41 (6.9).

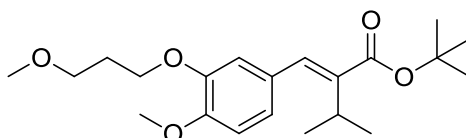
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2976m, 2933m, 2876m, 1704s, 1602w, 1514s, 1464w, 1379w, 1330w, 1242s, 1138s, 1111s, 1023m, 918w, 853w, 810w, 771w.

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 68.40 (68.55), H: 8.60 (8.63).

**DC**:  $R_f$  = 0.18 (Pentan : Diethylether = 2 : 1).

### (*E*)-*tert*-Butyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutanoat (**272**)

(*E*)-2-(4-Methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutansäure (**265**) (2.0 g, 6.48 mmol) wurde in Dichlormethan (40 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Danach wurden TEA (1.08 ml, 7.78 mmol) zugetropft und anschließend Thionylchlorid (0.71 ml, 9.73 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 15 min bei 0 °C gerührt und danach *tert*-Butanol (1.2 ml, 13.0 mmol) zugegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei RT gerührt. Nach einer DC-Kontrolle wurde nochmals Thionylchlorid (0.2 ml, 2.74 mmol), TEA (0.45 ml, 3.23 mmol) und *tert*-Butanol (0.6 ml, 0.64 mmol) zugegeben und weitere 7 h bei RT gerührt. Die gelbe Lösung wurde anschließend mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Wasser (100 ml) gewaschen und die wässrigen Phasen wurden mit Dichlormethan (2 x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 22 cm, Ø = 3,5 cm, Pentan : Diethylether = zuerst 2 : 1, dann 1 : 1) wurde (*E*)-*tert*-Butyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutanoat (**272**) (0.95 g, 2.62 mmol, 40%) als farbloses Öl erhalten.



**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.23 (*d*, 6 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $\text{CH}=\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.54 (*s*, 9 H,  $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.01 (*quint*, 2 H,  $^3J$  = 6.4 Hz,  $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.15 (*sept*, 1 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $\text{CH}=\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.34 (*s*, 3 H,  $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.56 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 6.4 Hz,

PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.87 (*s*, 3 H, PhOCH<sub>3</sub>), 4.05 (*t*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, PhOCH<sub>2</sub>), 6.88 (*m<sub>c</sub>*, 3 H, 3 x C<sub>Ph</sub>H), 7.34 (*s*, 1 H, C=CHPh).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 21.3 (2 x CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.5 (CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.2 (3 x CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.5 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 55.9 (PhOCH<sub>3</sub>), 58.7 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 66.0 (PhOCH<sub>2</sub>), 69.2 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 80.5 (CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 111.3 (C<sub>Ph</sub>H), 114.1 (C<sub>Ph</sub>H), 121.8 (C<sub>Ph</sub>H), 128.9 (C<sub>Ph</sub>CH=C), 136.4 (C=CHPh), 139.5 (C=CHPh), 148.0 (C<sub>Ph</sub>OCH<sub>2</sub>), 149.1 (C<sub>Ph</sub>OCH<sub>3</sub>), 167.6 (C=O).

MS (EI, 70 eV, ca. 150 °C), *m/z* (%): 365 (17.1), 364 (73.9), 309 (18.4), 308 (100, M<sup>+</sup>), 291 (11.5), 262 (6.8), 236 (6.4), 221 (6.2), 217 (7.4), 203 (6.4), 191 (10.6), 190 (10.8), 189 (6.7), 175 (6.9), 159 (4.9), 124 (5.1), 73 (59.0), 57 (7.1), 45 (35.7), 41 (9.1).

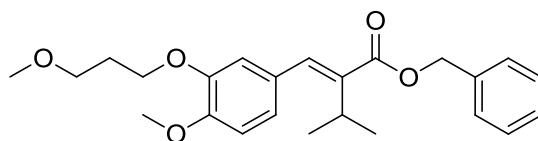
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2964s, 2931s, 2875s, 2837m, 1704s, 1601m, 1580w, 1515s, 1461m, 1420w, 1390w, 1366m, 1330w, 1249s, 1166s, 1137s, 1027s, 908w, 856m, 810w, 772w, 695w.

EA [gefunden (berechnet)]: C: 69.37 (69.20), H: 9.08 (8.85).

DC: *R<sub>f</sub>* = 0.37 (Pentan : Diethylether = 1 : 1).

## (*E*)-Benzyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutanoat (273)

(*E*)-2-(4-Methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutansäure (**265**) (2.0 g, 6.48 mmol) wurde in Dichlormethan (40 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Danach TEA (1.81 ml, 13.0 mmol) zugegeben und Thionylchlorid (0.95 ml, 13.0 mmol) zugetropft und ca. 30 min bei 0 °C gerührt. Zum Schluss wurde der Benzylalkohol (2.0 ml, 19.4 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 16 h bei RT gerührt. Nach DC-Kontrolle wurde nochmals Thionylchlorid (0.48 ml, 6.58 mmol) zugegeben und weitere 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Wasser (80 ml) gewaschen und die wässrigen Phasen wurden mit Dichlormethan (2 x 80 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 21 cm, Ø = 4 cm, Hexan : Ethylacetat = 2 : 1) wurde (*E*)-Benzyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutanoat (**273**) (1.76 g, 4.42 mmol, 68%) als gelbes Öl erhalten.



<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.27 (*d*, 6 H, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.11 (*quint*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.23 (*sept*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.34 (*s*, 3 H, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.57 (*t*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 6.1 Hz, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.88 (*s*, 3 H, PhOCH<sub>3</sub>), 4.12 (*t*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz, PhOCH<sub>2</sub>), 5.25 (*s*, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.88 (*m<sub>c</sub>*, 3 H, 3 x C<sub>Ph</sub>H), 7.31-7.44 (*m*, 5 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.52 (*s*, 1 H, C=CHPh).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 21.2 (2 x CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.6 (CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.5 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 55.9 (PhOCH<sub>3</sub>), 58.6 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 66.0 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 66.1 (PhOCH<sub>2</sub>), 69.2 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 111.2 (C<sub>Ph</sub>H), 114.1 (C<sub>Ph</sub>H), 122.0 (C<sub>Ph</sub>H), 128.0 (C<sub>Benzyl</sub>(*para*)), 128.1 (2 x C<sub>Benzyl</sub>(*ortho*)), 128.5 (C<sub>Ph</sub>CH=C), 128.5 (2 x C<sub>Benzyl</sub>(*meta*)), 136.2 (C<sub>Benzyl</sub>(*ipso*)), 137.5 (C=CHPh), 138.1 (C=CHPh), 148.0 (C<sub>Ph</sub>OCH<sub>2</sub>), 149.3 (C<sub>Ph</sub>OCH<sub>3</sub>), 167.6 (C=O).



**MS** (EI, 70 eV, ca. 200 °C),  $m/z$  (%): 400 (4.0), 399 (25.6), 398 (100,  $M^+$ ), 275 (3.5), 264 (5.3), 263 (4.7), 231 (3.6), 217 (8.1), 203 (7.0), 191 (7.6), 190 (3.4), 189 (4.4), 175 (4.0), 159 (5.5), 92 (5.9), 91 (79.5), 73 (61.6), 65 (4.1), 45 (52.8), 43 (3.6), 41 (9.6).

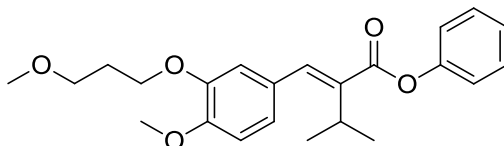
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3034w, 2958m, 2876m, 2836w, 1708s, 1601w, 1514s, 1459m, 1383w, 1330w, 1265s, 1231s, 1166m, 1136s, 1024s, 913w, 854w, 810w, 750w, 699w.

**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 72.44 (72.34), H: 7.70 (7.59).

**DC**:  $R_f$  = 0.22 (Pentan : Diethylether = 1 : 1).

### (*E*)-Phenyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutanoat (274)

(*E*)-2-(4-Methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutansäure (**265**) (2.0 g, 6.48 mmol) wurde in Dichlormethan (40 ml) gelöst, dazu wurde TEA (1.81 ml, 13.0 mmol) gegeben und auf 0 °C gekühlt. Danach Thionylchlorid (0.95 ml, 13.0 mmol) zugetropft und 30 min bei 0 °C gerührt. Zum Schluss wurde das Phenol (1.22 ml, 13.0 mmol) zugegeben und mit Dichlormethan (10 ml) nach gewaschen. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 16 h bei RT gerührt. Die schwarze Lösung wurde anschließend mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Wasser (2 x 80 ml) gewaschen und die wässrigen Phasen wurden mit Dichlormethan (2 x 80 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 3 cm, Pentan : Diethylether = 2 : 1) wurde (*E*)-Phenyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutanoat (**274**) (1.34 g, 3.49 mmol, 53%) als gelbes Öl erhalten.



**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.35 (*d*, 6 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $\text{CH}=\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.13 (*quint*, 2 H,  $^3J$  = 6.4 Hz,  $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.33 (*sept*, 1 H,  $^3J$  = 6.8 Hz,  $\text{CH}=\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.36 (*s*, 3 H,  $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.59 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 6.4 Hz,  $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.90 (*s*, 3 H,  $\text{PhOCH}_3$ ), 4.15 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 6.4 Hz,  $\text{PhOCH}_2$ ), 6.96 (*m<sub>c</sub>*, 3 H, 3 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 7.16 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $\text{CO}_2\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\textit{ortho})$ ), 7.24 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $\text{CO}_2\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\textit{para})$ ), 7.41 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $\text{CO}_2\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\textit{meta})$ ), 7.74 (*s*, 1 H,  $\text{C}=\text{CHPh}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 21.1 (2 x  $\text{CH}=\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.8 ( $\text{CH}=\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.5 ( $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2$ ), 56.0 ( $\text{PhOCH}_3$ ), 58.7 ( $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 66.1 ( $\text{PhOCH}_2$ ), 69.2 ( $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 111.4 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 114.3 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 121.8 (2 x  $\text{CO}_2\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\textit{ortho})$ ), 122.2 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 125.6 ( $\text{CO}_2\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\textit{para})$ ), 128.3 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{CH}=\text{C}$ ), 129.4 (2 x  $\text{CO}_2\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\textit{meta})$ ), 136.8 ( $\text{C}=\text{CHPh}$ ), 139.5 ( $\text{C}=\text{CHPh}$ ), 148.1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{OCH}_2$ ), 149.7 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{OCH}_3$ ), 150.9 ( $\text{CO}_2\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}(\textit{ipso})$ ), 166.1 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**MS** (EI, 70 eV, ca. 200 °C),  $m/z$  (%): 384 (8.0), 292 (18.1), 291 (100,  $M^+$ ), 259 (22.4), 231 (14.7), 221 (6.7), 219 (33.1), 217 (5.1), 203 (8.0), 189 (4.7), 175 (4.4), 161 (4.8), 159 (5.8), 131 (4.3), 73 (91.7), 45 (46.5), 41 (9.2).

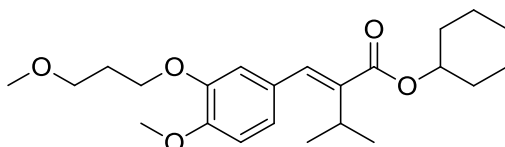
**EA** [gefunden (berechnet)]: C: 72.02 (71.85), H: 7.48 (7.34).

**DC**:  $R_f$  = 0.22 (Pentan : Diethylether = 1 : 1).

### (*E*)-Cyclohexyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutanoat (275)

(*E*)-2-(4-Methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutansäure (**265**) (2.0 g, 6.48 mmol) wurde in Dichlormethan (40 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Danach TEA

(1.81 ml, 13.0 mmol) zugegeben und Thionylchlorid (0.95 ml, 13.0 mmol) zugetropft und ca. 20 min bei 0 °C gerührt. Zum Schluss wurde das Cyclohexanol (2.1 ml, 19.4 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 16 h bei RT gerührt. Nach DC-Kontrolle wurde nochmals Thionylchlorid (0.48 ml, 6.58 mmol) und Cyclohexanol (1.0 ml, 9.46 mmol) zugegeben und weitere 24 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Wasser (100 ml) gewaschen und die wässrigen Phasen wurden mit Dichlormethan (2 x 80 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 21 cm, Ø = 4 cm, Hexan : Ethylacetat = 2 : 1) wurde (*E*)-Cyclohexyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutanoat (**275**) (1.79 g, 4.58 mmol, 71%) als gelbes Öl erhalten.



**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 1.25 (*d*, 6 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.30-1.47 (*m*, 3 H, OC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 1.50-1.58 (*m*, 3 H, OC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 1.75 (*m*, 2 H, OC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 1.90 (*m*, 2 H, OC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 2.13 (*quint*, 2 H,  $^3J$  = 6.3 Hz, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.19 (*sept*, 1 H,  $^3J$  = 6.8 Hz, CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.34 (*s*, 3 H, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.56 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 6.1 Hz, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.87 (*s*, 3 H, PhOCH<sub>3</sub>), 4.11 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 6.3 Hz, PhOCH<sub>2</sub>), 4.91 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, OC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 6.88 (*m<sub>c</sub>*, 3 H, 3 x C<sub>Ph</sub>H), 7.44 (*s*, 1 H, C=CHPh).

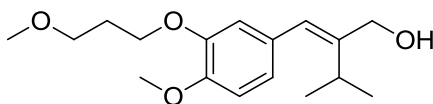
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 21.2 (2 x CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.7 (2 x CH<sub>2</sub>(Cyclohexyl)), 25.5 (CH<sub>2</sub>(Cyclohexyl)), 27.5 (CH=CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.5 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.6 (2 x CH<sub>2</sub>(Cyclohexyl)), 55.9 (PhOCH<sub>3</sub>), 58.7 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 66.0 (PhOCH<sub>2</sub>), 69.2 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 72.5 (CH(Cyclohexyl)), 111.3 (C<sub>Ph</sub>H), 114.2 (C<sub>Ph</sub>H), 121.9 (C<sub>Ph</sub>H), 128.7 (C<sub>Ph</sub>CH=C), 137.2 (C=CHPh), 138.3 (C=CHPh), 148.0 (C<sub>Ph</sub>OCH<sub>2</sub>), 149.2 (C<sub>Ph</sub>OCH<sub>3</sub>), 167.6 (C=O).

**DC:**  $R_f$  = 0.22 (Pentan : Diethylether = 1 : 1).

### (*E*)-2-(4-Methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutan-1-ol (**291**)

(*E*)-Ethyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutanoat (**270**) (1.0 g, 2.97 mmol) wurde in Dichlormethan (25 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Danach wurde eine 1 M DIBAL-Lösung in THF (8.9 ml, 8.9 mmol) zugegeben und für ca. 16 h gerührt, wobei die Temperatur von -78 °C auf RT stieg. Nach DC-Kontrolle wurde nochmals 1 M DIBAL-Lösung (6.0 ml, 6.0 mmol) zugegeben und weitere 6 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend aufgearbeitet. Zuerst wurde Wasser (0.6 ml), dann 10%ige NaOH-Lösung (0.9 ml) und nochmals Wasser (1.5 ml) zugegeben, mit Dichlormethan (50 ml) verdünnt und anschließend Magnesiumsulfat dazu, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 3 cm, Pentan : Diethylether = zuerst 1 : 1, dann 1 : 2) wurde (*E*)-2-(4-Methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyliden)-3-methylbutan-1-ol (**291**) (0.77 g, 2.62 mmol, 88%) als gelbes Öl erhalten.





**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.11 (*d*, 6 H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $\text{CH}=\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.49 (*br s*, 1 H, OH), 2.10 (*quint*, 2 H,  $^3J$  = 6.4 Hz,  $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.12 (*sept*, 1 H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $\text{CH}=\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.35 (*s*, 3 H,  $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.57 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 6.4 Hz,  $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.86 (*s*, 3 H,  $\text{PhOCH}_3$ ), 4.10 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 6.4 Hz,  $\text{PhOCH}_2$ ), 4.27 (*d*, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 6.45 (*s*, 1 H,  $\text{C}=\text{CHPh}$ ), 6.81 (*m*, 3 H, 3 x  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 21.5 (2 x  $\text{CH}=\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.1 ( $\text{CH}=\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.5 ( $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2$ ), 56.0 ( $\text{PhOCH}_3$ ), 58.7 ( $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 63.2 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 65.9 ( $\text{PhOCH}_2$ ), 69.3 ( $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 111.4 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 114.1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 121.1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 124.3 ( $\text{C}=\text{CHPh}$ ), 130.5 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{CH}=\text{C}$ ), 146.0 ( $\text{C}=\text{CHPh}$ ), 147.9 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{OCH}_2$ ), 148.0 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{OCH}_3$ ).

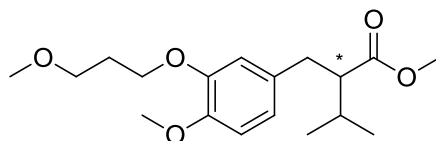
**MS** (EI, 70 eV, ca. 100 °C),  $m/z$  (%):

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3426m, br, 2959s, 2873m, 1580w, 1513s, 1465w, 1258s, 1191w, 1132s, 1027m, 878w, 808w.

**DC**:  $R_f$  = 0.17 (Pentan : Diethylether = 1 : 2).

## 14.2 Analytik der hydrierten Carbonsäureester von dem Aliskiren-Zwischenprodukt.

### Methyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyl)-3-methylbutanoat (292):



Umsatz mittels achiraler GC bestimmt: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 80 kPa He,  $t_{R1}$  = 28.0 min (Produkt),  $t_{R2}$  = 30.1 min (Substrat).

Enantiomerenüberschuss mittels HPLC bestimmt: Daicel Chiralcel AD-H, Heptan/*i*PrOH 90:10, 30 °C, 0.5 ml/min,  $t_{R1}$  = 11.5 min ((+)-**Produkt**),  $t_{R2}$  = 12.4 min ((-)-**Produkt**).

$C_{18}H_{28}O_5$  (324.41 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 0.96 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 7.0 Hz,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.02 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.92 (*oct*, 1 H,  $^3J$  = 7.0 Hz,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 2.09 (*quint*, 2 H,  $^3J$  = 6.0 Hz,  $PhOCH_2CH_2$ ), 2.43 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $PhCH_2CH$ ), 2.77 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $PhCH_2$ ), 3.35 (*s*, 3 H,  $PhOCH_2CH_2CH_2OCH_3$ ), 3.54 (*s*, 3 H,  $CO_2CH_3$ ), 3.57 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $PhOCH_2CH_2CH_2$ ), 3.82 (*s*, 3 H,  $PhOCH_3$ ), 4.08 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $PhOCH_2$ ), 6.69 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, 2 x  $C_{Ph}H$ ), 6.76 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $C_{Ph}H$ ).

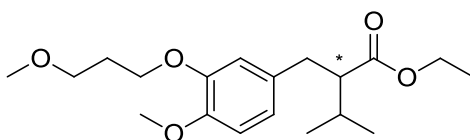
$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 125 MHz):  $\delta$  = 20.2 ( $CH(CH_3)_2$ ), 20.5 ( $CH(CH_3)_2$ ), 29.6 ( $PhOCH_2CH_2$ ), 30.7 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 35.5 ( $PhCH_2$ ), 51.1 ( $CO_2CH_3$ ), 54.9 ( $PhCH_2CH$ ), 56.0 ( $PhOCH_3$ ), 58.7 ( $PhOCH_2CH_2CH_2OCH_3$ ), 66.0 ( $PhOCH_2$ ), 69.4 ( $PhOCH_2CH_2CH_2$ ), 111.7 ( $C_{Ph}H$ ), 114.0 ( $C_{Ph}H$ ), 120.9 ( $C_{Ph}H$ ), 132.5 ( $C_{Ph}CH_2$ ), 147.8 ( $C_{Ph}OCH_3$ ), 148.1 ( $C_{Ph}OCH_2$ ), 175.4 ( $C=O$ ).

IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2956s, 2876s, 2835m, 1732s, 1608w, 1590m, 1517s, 1465m, 1443m, 1390w, 1372w, 1261s, 1237s, 1203m, 1160s, 1140s, 1120s, 1029s, 962w, 924w, 852w, 805w, 766w, 634w.

MS (EI, 70 eV, ca. 100 °C),  $m/z$  (%): 325 (19.0), 324 (99), 210 (17.8), 209 (100,  $M^+$ ), 177 (11.3), 163 (5.7), 151 (12.3), 138 (15.2), 137 (58.1), 73 (37.3), 45 (28.3), 41 (5.7).

HRMS (ESI,  $m/z$ ) für  $[C_{18}H_{28}O_5+H]^+$  berechnet: 325.2010; gefunden: 325.2015.

### Ethyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyl)-3-methylbutanoat (293):



Umsatz mittels achiraler GC bestimmt: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 80 kPa He,  $t_{R1}$  = 28.9 min (Produkt),  $t_{R2}$  = 31.6 min (Substrat).

Enantiomerenüberschuss mittels HPLC bestimmt: Daicel Chiralcel AD-H, Heptan/*i*PrOH 90:10, 30 °C, 0.5 ml/min,  $t_{R1}$  = 10.5 min ((+)-**Produkt**),  $t_{R2}$  = 11.3 min ((-)-**Produkt**).

$C_{19}H_{30}O_5$  (338.44 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 0.97 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 7.0 Hz,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.02 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 7.0 Hz,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.11 (*t*, 3 H,  $^3J$  = 7.0 Hz,  $CO_2CH_2CH_3$ ), 1.92 (*oct*, 1 H,  $^3J$  = 7.0 Hz,

CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.09 (*quint*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.41 (*q*, 1 H, PhCH<sub>2</sub>CH), 2.78 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, PhCH<sub>2</sub>), 3.35 (*s*, 3 H, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.57 (*t*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 6.0 Hz, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.82 (*s*, 3 H, PhOCH<sub>3</sub>), 4.00 (*t*, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.08 (*t*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, PhOCH<sub>2</sub>), 6.70 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, 2 x C<sub>Ph</sub>H), 6.76 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, C<sub>Ph</sub>H).

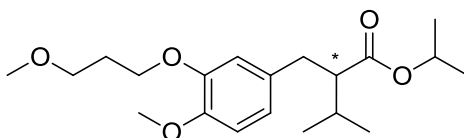
<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 14.2 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.6 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.7 (CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 35.5 (PhCH<sub>2</sub>), 54.8 (PhCH<sub>2</sub>CH), 56.0 (PhOCH<sub>3</sub>), 58.7 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 59.8 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 66.0 (PhOCH<sub>2</sub>), 69.4 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 111.7 (C<sub>Ph</sub>H), 114.0 (C<sub>Ph</sub>H), 121.0 (C<sub>Ph</sub>H), 132.6 (C<sub>Ph</sub>CH<sub>2</sub>), 147.8 (C<sub>Ph</sub>OCH<sub>3</sub>), 148.2 (C<sub>Ph</sub>OCH<sub>2</sub>), 174.9 (C=O).

IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2960s, 2834m, 1729s, 1608w, 1590m, 1517s, 1465m, 1443m, 1425w, 1389w, 1374w, 1262s, 1237s, 1195m, 1159s, 1096s, 1029s, 998w, 961w, 924w, 856w, 804w, 766w, 634w.

MS (EI, 70 eV, ca. 150 °C), *m/z* (%): 339 (20.0), 338 (100, M<sup>+</sup>), 293 (7.9), 264 (8.1), 210 (16.7), 209 (93.0), 192 (6.0), 177 (11.3), 163 (5.0), 151 (9.1), 138 (10.6), 137 (42.1), 73 (31.6), 45 (23.4).

HRMS (ESI, *m/z*) für [C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>+H]<sup>+</sup> berechnet: 339.2166; gefunden: 339.2172.

#### Isopropyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyl)-3-methylbutanoat (294):



Umsatz mittels achiraler GC bestimmt: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 2 min, 80 kPa He, *t*<sub>R1</sub> = 29.2 min (Produkt), *t*<sub>R2</sub> = 31.9 min (Substrat).

Enantiomerenüberschuss mittels HPLC bestimmt: Daicel Chiralcel AD-H, Heptan/*i*PrOH 90:10, 30 °C, 0.5 ml/min, *t*<sub>R1</sub> = 9.5 min ((+)-**Produkt**), *t*<sub>R2</sub> = 10.2 min ((-)-**Produkt**).

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub> (352.47 g/mol):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 0.97 (*d*, 3 H, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.00 (*d*, 3 H, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, CO<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.02 (*d*, 3 H, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.15 (*d*, 3 H, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.91 (*oct*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.09 (*quint*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.41 (*dt*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 9.0 Hz, PhCH<sub>2</sub>CH), 2.76 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, PhCH<sub>2</sub>), 3.35 (*s*, 3 H, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.57 (*t*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 6.0 Hz, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.82 (*s*, 3 H, PhOCH<sub>3</sub>), 4.08 (*t*, 2 H, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, PhOCH<sub>2</sub>), 4.89 (*sept*, 1 H, <sup>3</sup>*J* = 6.0 Hz, CO<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.70 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, 2 x C<sub>Ph</sub>H), 6.75 (*m<sub>c</sub>*, 1 H, C<sub>Ph</sub>H).

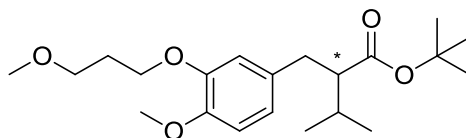
<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 20.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.7 (CO<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.9 (CO<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.6 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.7 (CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 35.5 (PhCH<sub>2</sub>), 54.9 (PhCH<sub>2</sub>CH), 56.1 (PhOCH<sub>3</sub>), 58.7 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 66.0 (PhOCH<sub>2</sub>), 67.1 (CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 69.4 (PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 111.7 (C<sub>Ph</sub>H), 114.0 (C<sub>Ph</sub>H), 121.1 (C<sub>Ph</sub>H), 132.6 (C<sub>Ph</sub>CH<sub>2</sub>), 147.8 (C<sub>Ph</sub>OCH<sub>3</sub>), 148.2 (C<sub>Ph</sub>OCH<sub>2</sub>), 174.5 (C=O).

IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2961s, 2934s, 2875s, 2834m, 1725s, 1608w, 1590m, 1516s, 1467m, 1443m, 1425w, 1374m, 1328w, 1262s, 1236s, 1199m, 1162s, 1140s, 1109s, 1028m, 961w, 920w, 870w, 803w, 766w, 634w.

MS (EI, 70 eV, ca. 150 °C), *m/z* (%): 353 (21.2), 352 (100, M<sup>+</sup>), 293 (11.1), 264 (15.5), 210 (16.4), 209 (89.5), 192 (5.5), 177 (12.4), 151 (7.1), 138 (7.8), 137 (34.8), 73 (39.3), 45 (26.1).

HRMS (ESI, *m/z*) für [C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>+H]<sup>+</sup> berechnet: 353.2323; gefunden: 353.2330.

### ***tert*-Butyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyl)-3-methylbutanoat (295):**



Umsatz mittels achiraler GC bestimmt: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 45 min, 100 kPa He,  $t_{R1}$  = 27.4 min (Produkt),  $t_{R2}$  = 29.7 min (Substrat).

Enantiomerenüberschuss mittels HPLC bestimmt: Daicel Chiralcel AD-H, Heptan/EtOH 99:1, 30 °C, 0.6 ml/min,  $t_{R1}$  = 11.7 min ((-)-**Produkt**),  $t_{R2}$  = 13.3 min ((+)-**Produkt**).

$C_{21}H_{34}O_5$  (366.49g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 0.97 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.01 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $CO_2CH(CH_3)_2$ ), 1.29 (*s*, 9 H,  $CO_2C(CH_3)_3$ ), 1.87 (*oct*, 1 H,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 2.09 (*quint*, 2 H,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $PhOCH_2CH_2$ ), 2.41 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $PhCH_2CH$ ), 2.73 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $PhCH_2$ ), 3.35 (*s*, 3 H,  $PhOCH_2CH_2CH_2OCH_3$ ), 3.56 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $PhOCH_2CH_2CH_2$ ), 3.82 (*s*, 3 H,  $PhOCH_3$ ), 4.08 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $PhOCH_2$ ), 6.70 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $C_{Ph}H$ ), 6.75 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, 2 x  $C_{Ph}H$ ).

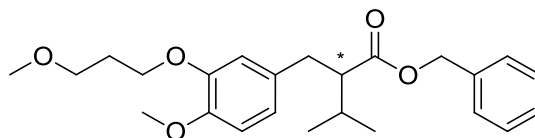
$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 125 MHz):  $\delta$  = 20.1 ( $CH(CH_3)_2$ ), 20.5 ( $CH(CH_3)_2$ ), 28.0 (3 x  $CO_2C(CH_3)_3$ ), 29.6 ( $PhOCH_2CH_2$ ), 30.9 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 35.7 ( $PhCH_2$ ), 55.3 ( $PhCH_2CH$ ), 56.1 ( $PhOCH_3$ ), 58.7 ( $PhOCH_2CH_2CH_2OCH_3$ ), 66.0 ( $PhOCH_2$ ), 69.4 ( $PhOCH_2CH_2CH_2$ ), 79.9 ( $CO_2C(CH_3)_3$ ), 111.6 ( $C_{Ph}H$ ), 114.2 ( $C_{Ph}H$ ), 121.2 ( $C_{Ph}H$ ), 132.8 ( $C_{Ph}CH_2$ ), 147.7 ( $C_{Ph}OCH_3$ ), 148.1 ( $C_{Ph}OCH_2$ ), 174.3 ( $C=O$ ).

IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2963s, 2932s, 2874s, 2834m, 1724s, 1608w, 1590m, 1516s, 1465m, 1443m, 1425w, 1391w, 1367m, 1261s, 1236s, 1147s, 1029m, 999w, 961w, 924w, 870w, 848m, 803w, 766w, 633w.

MS (EI, 70 eV, ca. 150 °C),  $m/z$  (%): 367 (11.4), 366 (52.7), 311 (16.7), 310 (94.0), 309 (12.1), 293 (19.5), 264 (6.1), 249 (5.6), 238 (5.0), 233 (5.7), 217 (5.3), 210 (16.3), 209 (100,  $M^+$ ), 177 (16.1), 163 (5.0), 151 (7.8), 138 (9.9), 137 (41.7), 73 (61.5), 57 (14.0), 45 (31.3), 41 (10.3).

HRMS (ESI,  $m/z$ ) für  $[C_{21}H_{34}O_5+Na]^+$  berechnet: 389.2298; gefunden: 389.2303.

### **Benzyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyl)-3-methylbutanoat (296):**



Umsatz mittels achiraler GC bestimmt: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 45 min, 100 kPa He,  $t_{R1}$  = 50.2 min (Produkt),  $t_{R2}$  = 65.2 min (Substrat).

Enantiomerenüberschuss mittels HPLC bestimmt: Daicel Chiralcel AD-H, Heptan/*i*PrOH 98:2, 20 °C, 0.5 ml/min,  $t_{R1}$  = 47.5 min ((+)-**Produkt**),  $t_{R2}$  = 51.1 min ((-)-**Produkt**).

$C_{24}H_{32}O_5$  (400.51 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.97 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 8.5 Hz,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.01 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 8.5 Hz,  $CO_2CH(CH_3)_2$ ), 1.87 (*oct*, 1 H,  $^3J$  = 8.5 Hz,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 2.07 (*quint*, 2 H,  $^3J$  = 8.0 Hz,  $PhOCH_2CH_2$ ), 2.51 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $PhCH_2CH$ ), 2.80 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $PhCH_2$ ), 3.34 (*s*, 3 H,  $PhOCH_2CH_2CH_2OCH_3$ ), 3.54 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 8.0 Hz,  $PhOCH_2CH_2CH_2$ ), 3.83 (*s*, 3 H,  $PhOCH_3$ ), 4.08 (*td*, 2 H,  $^3J$  = 8.5 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz,  $PhOCH_2$ ), 4.98 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $CO_2CH_2Ph$ ), 6.69 (*m<sub>c</sub>*, 3 H,  $C_{Ph}H$ ), 7.13 (*m<sub>c</sub>*, 2 H, 2 x  $C_{Ph}H$ ), 7.28 (*m<sub>c</sub>*, 3 H, 3 x  $C_{Ph}H$ ).

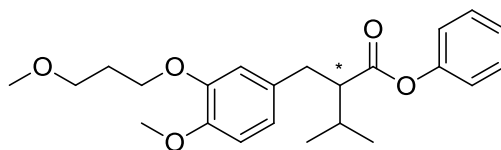
$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 20.3 ( $CH(CH_3)_2$ ), 20.5 ( $CH(CH_3)_2$ ), 29.6 ( $PhOCH_2CH_2$ ), 30.8 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 35.5 ( $PhCH_2$ ), 54.9 ( $PhCH_2CH$ ), 56.0 ( $PhOCH_3$ ), 58.6 ( $PhOCH_2CH_2CH_2OCH_3$ ), 65.7 ( $CO_2CH_2Ph$ ), 66.0 ( $PhOCH_2$ ), 69.4 ( $PhOCH_2CH_2CH_2$ ), 111.7 ( $C_{Ph}H$ ), 114.0 ( $C_{Ph}H$ ), 121.0 ( $C_{Ph}H$ ), 127.9 ( $C_{Bn}H$ ), 128.0 (2 x  $C_{Bn}H$ ), 128.4 (2 x  $C_{Bn}H$ ), 132.4 ( $C_{Ph}CH_2$ ), 136.0 ( $C_{Bn}$ ), 147.8 ( $C_{Ph}OCH_3$ ), 148.2 ( $C_{Ph}OCH_2$ ), 174.8 ( $C=O$ ).

IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3033w, 2960s, 2875s, 2834m, 1732s, 1608w, 1590m, 1516s, 1456m, 1443m, 1425w, 1388w, 1371w, 1352w, 1262s, 1236s, 1191w, 1140s, 1028s, 961w, 914w, 869w, 804w, 753w, 699m, 634w.

MS (EI, 70 eV, ca. 150 °C),  $m/z$  (%): 401 (26.6), 400 (100,  $M^+$ ), 264 (5.5), 249 (8.5), 233 (5.7), 225 (5.5), 217 (7.0), 210 (11.9), 209 (76.9), 177 (19.1), 137 (27.5), 91 (41.1), 73 (46.2), 45 (26.7), 41 (5.6).

HRMS (ESI,  $m/z$ ) für  $[C_{24}H_{32}O_5+H]^+$  berechnet: 401.2323; gefunden: 401.2312.

### Phenyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyl)-3-methylbutanoat (297):



Umsatz mittels achiraler GC bestimmt: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu m$ ), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 45 min, 100 kPa He,  $t_{R1}$  = 46.6 min (Produkt),  $t_{R2}$  = 58.7 min (Substrat).

Enantiomerenüberschuss mittels HPLC bestimmt: Daicel Chiralcel AD-H, Heptan/*i*PrOH 95:5, 20 °C, 0.5 ml/min,  $t_{R1}$  = 21.7 min ((-)-Produkt),  $t_{R2}$  = 25.5 min ((+)-Produkt).

$C_{32}H_{30}O_5$  (386.48 g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.12 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $CHCH(CH_3)_2$ ), 1.14 (*d*, 3 H,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $CO_2CH(CH_3)_2$ ), 2.07 (*m<sub>c</sub>*, 3 H, 1 x  $CH(CH_3)_2$ , 2 x  $PhOCH_2CH_2$ ), 2.69 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $PhCH_2CH$ ), 2.91 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $PhCH_2$ ), 3.34 (*s*, 3 H,  $PhOCH_2CH_2CH_2OCH_3$ ), 3.55 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 6.0 Hz,  $PhOCH_2CH_2CH_2$ ), 3.85 (*s*, 3 H,  $PhOCH_3$ ), 4.08 (*td*, 2 H,  $^3J$  = 6.5 Hz,  $^4J$  = 2.0 Hz,  $PhOCH_2$ ), 6.80 (*m<sub>c</sub>*, 5 H,  $C_{Ph}H$ ), 7.17 (*t*, 1 H,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $C_{Ph}H$ ), 7.30 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 7.5 Hz, 2 x  $C_{Ph}H$ ).

$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 125 MHz):  $\delta$  = 20.4 ( $CH(CH_3)_2$ ), 20.5 ( $CH(CH_3)_2$ ), 29.6 ( $PhOCH_2CH_2$ ), 31.0 ( $CHCH(CH_3)_2$ ), 35.8 ( $PhCH_2$ ), 55.0 ( $PhCH_2CH$ ), 56.1 ( $PhOCH_3$ ), 58.6 ( $PhOCH_2CH_2CH_2OCH_3$ ), 66.1 ( $PhOCH_2$ ), 69.4 ( $PhOCH_2CH_2CH_2$ ), 111.8 ( $C_{Ph}H$ ), 114.2 ( $C_{Ph}H$ ), 121.2 ( $C_{Ph}H$ ), 121.6 (2 x  $C_{Ph}H$ ), 125.6 ( $C_{Ph}H$ ), 129.3 (2 x  $C_{Ph}H$ ), 132.1 ( $C_{Ph}CH_2$ ), 148.0 ( $C_{Ph}OCH_3$ ), 148.3 ( $C_{Ph}OCH_2$ ), 150.6 ( $C_{Ph}$ ), 173.5 ( $C=O$ ).

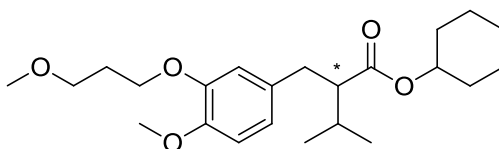
IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2961s, 2931s, 2874s, 2834m, 1755s, 1592m, 1517s, 1493m, 1466w, 1442m, 1426w, 1390w, 1372w, 1359w, 1262s, 1237s, 1193s, 1162s, 1121s, 1070w, 1026m, 997w, 970w, 915w, 868w, 803w, 760w, 691w, 634w.

## Experimenteller Teil

**MS** (EI, 70 eV, ca. 150 °C),  $m/z$  (%): 387 (12.7), 386 (54.5), 293 (37.3), 292 (13.2), 261 (15.5), 250 (29.6), 233 (13.5), 221 (17.0), 210 (12.2), 209 (100,  $M^+$ ), 177 (11.0), 163 (6.5), 151 (7.4), 137 (21.9), 135 (5.6), 73 (52.2), 45 (24.4), 41 (5.7).

**HRMS** (ESI,  $m/z$ ) für  $[C_{32}H_{30}O_5+H]^+$  berechnet: 387.2166; gefunden: 387.2167.

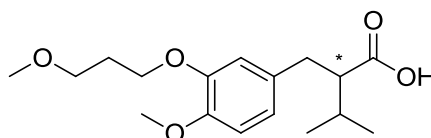
### Cyclohexyl-2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyl)-3-methylbutanoat (298):



Umsatz mittels achiraler GC bestimmt: Restek Rtx-1701 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 45 min, 100 kPa He,  $t_{R1}$  = 41.0 min (Produkt),  $t_{R2}$  = 51.0 min (Substrat).

Enantiomerenüberschuss mittels HPLC bestimmt: Daicel Chiralcel AD-H, Heptan/*i*PrOH 98:2, 20 °C, 0.5 ml/min,  $t_{R1}$  = 23.2 min ((+)-**Produkt**),  $t_{R2}$  = 28.0 min ((-)-**Produkt**).

### 2-(4-methoxy-3-(3-methoxypropoxy)benzyl)-3-methylbutansäure (299):



Um den Enantiomerenüberschuss des Nebenproduktes zu bestimmen, wurde die Carbonsäure ebenfalls mit Pd/C hydriert und versucht im HPLC zu analysieren.

Enantiomerenüberschuss mittels HPLC bestimmt: Daicel Chiralcel AD-H, Heptan/*i*PrOH 90:10, 30 °C, 0.6 ml/min,  $t_{R1}$  = 13.1 min ((+)-**Produkt**),  $t_{R2}$  = 14.5 min ((-)-**Produkt**).

$C_{17}H_{26}O_5$  (310.39g/mol):

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 0.98-1.08 (*m*, 6 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.94 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 2.07 (*quint*, 2 H,  $^3J$  = 6.4 Hz,  $PhOCH_2CH_2$ ), 2.44 (*m<sub>c</sub>*, 1 H,  $PhCH_2CH$ ), 2.79 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $PhCH_2$ ), 3.36 (*s*, 3 H,  $PhOCH_2CH_2CH_2OCH_3$ ), 3.56 (*t*, 2 H,  $^3J$  = 6.1 Hz,  $PhOCH_2CH_2CH_2$ ), 3.82 (*s*, 3 H,  $PhOCH_3$ ), 4.10 (*m*, 2 H,  $PhOCH_2$ ), 6.71 (*m*, 1 H,  $C_{Ph}H$ ), 6.76 (*m<sub>c</sub>*, 2 H,  $C_{Ph}H$ ).

## 15. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hochdruckhydrierungen

In einem 4 ml Schraubdeckelglas mit passendem Magnetührstab wurden an der Luft die entsprechenden Mengen des Katalysators (zumeist 1  $\mu\text{mol}$ , 0.01 eq.) und das Substrat (zumeist 0.1 mmol, 1.0 eq.) eingewogen und mit dem gewünschten Lösungsmittel (zumeist 0.5 ml abs. Dichlormethan) gelöst. Jeweils drei dieser Gläser wurden in einem 60 ml Hochdruck-Stahl-Autoklaven (PREMEX) platziert. Nach mehrmaligem spülen der Gaszuleitung wurde der Autoklav mit dem gewünschten Wasserstoffdruck (zumeist 50 bar) befüllt und die Hydrierung durch Anschalten des Magnetührers (700-800 Umdrehungen pro Minute) gestartet. Für Hydrierungen die bei erhöhter Temperatur stattgefunden haben, wurde der befüllte Autoklav in ein vorgeheiztes Ölbad gestellt. Nach Ablauf der Reaktionszeit (zumeist 15-24 Stunden) wurde der Autoklav vorsichtig belüftet und das Lösungsmittel in den Schraubdeckelgläsern unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (2 ml) und dest. Wasser (2 ml) extrahiert und die organische Phase durch einen Spritzenfilter (0.2  $\mu\text{m}$ , CHROMAFIL Typ 20/15, Macherey-Nagel) filtriert. Die resultierende Lösung wurde direkt zur Bestimmung des Umsatzes und des Enantiomerenüberschusses mittels GC und HPLC eingesetzt.

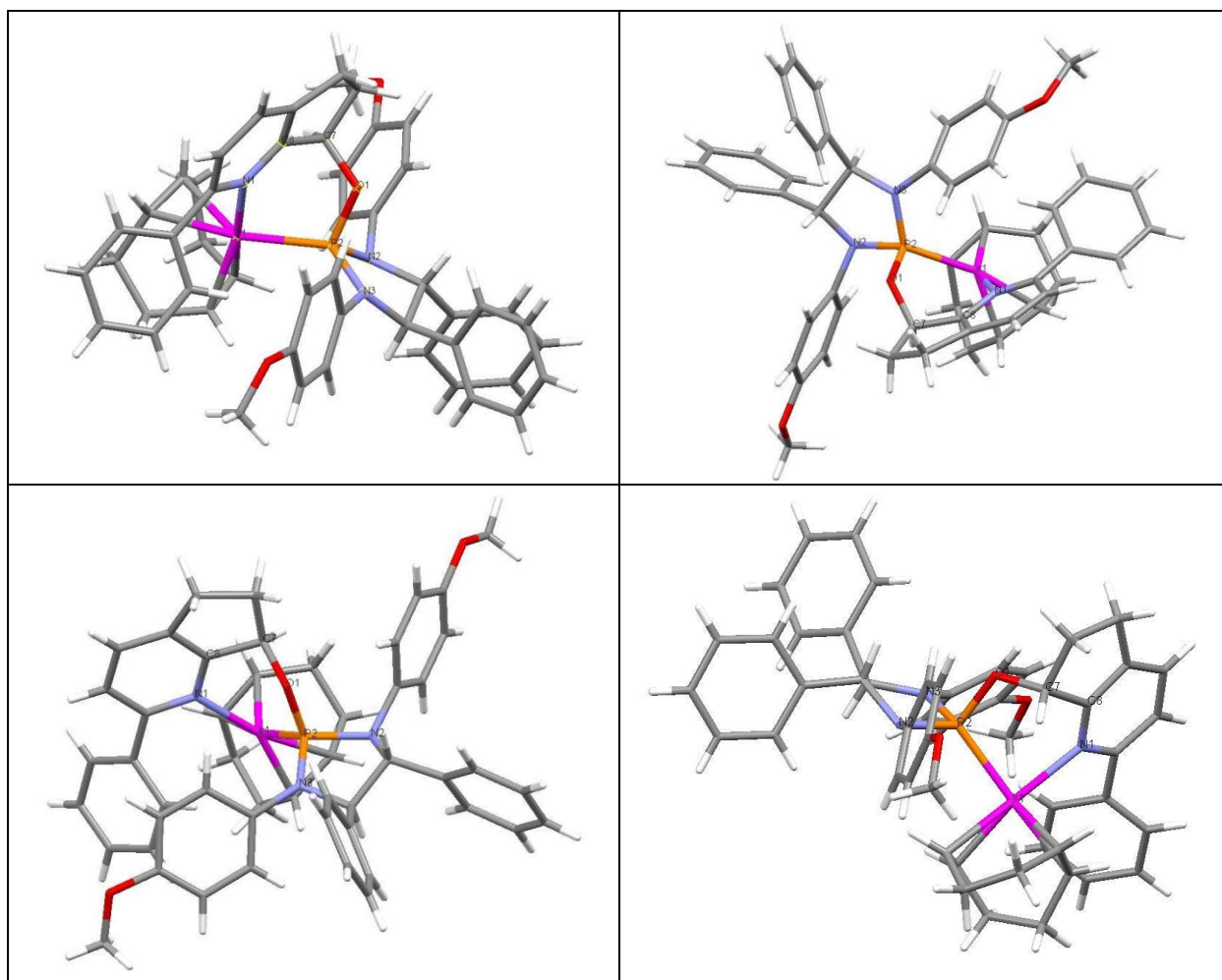


## 16. Anhang

### Röntgenstruktur von 67c (*R,R,R*)-Ir-Komplex.

Der geeignete Einkristalle wurden durch Kristallisation aus Dichlormethan : Pentan durch Überschichten erhalten. Die Messung wurde von Markus Neuburger im Labor für chemische Kristallographie des Departments Chemie der Universität Basel durchgeführt.

Auf den 4 Abbildungen ist jeweils die gleiche Struktur aus verschiedenen Blickwinkel zu erkennen. Die verschiedenen Atome in der Struktur sind durch verschiedene Farben gekennzeichnet (Iridium = pink; Phosphor = orange; Sauerstoff = rot; Stickstoff = blau; Kohlenstoff = grau; Wasserstoff = weiß).



Die wichtigsten Längen und Winkel der Struktur sind hier angegeben:

Ir-P: 2.2867 Å	∠ P-Ir-N: 88.70°	∠ C(7)-C(8)-N: 121.6°
Ir-N: 2.131 Å	∠ Ir-P-O: 107.7°	∠ P-O-C(7): 117.9°
P-O: 1.642 Å	∠ Ir-N-C(8): 118.4°	∠ O-C(7)-C(8): 106.8°



## Crystal structure information:

=====

```

lt254_123k_0m in P2(1)2(1)2(1) 11-05-25
Formula C82 H62 B1 F24 Ir1 N3 O3 P1
Crystal Class Orthorhombic Space Group P 21 21 21
a 12.7898(11) alpha 90
b 16.7945(18) beta 90
c 35.270(3) gamma 90
Volume 7575.9(12) Z 4
Radiation type Mo K\alpha Wavelength 0.710730
Dx 1.60 Mr 1827.37
Mu 1.895 Temperature (K) 123
Size 0.06x 0.11x 0.19
Colour orange Shape block
Cell from 9997 Reflections Theta range 3 to 25
Standard Interval 0 Standard Count 0
Diffractometer type APEX2 Scan type PHIOMEGA
Absorption type multi-scan Transmission range 0.81 0.89
Reflections measured 74047 Independent reflections 15523
Rint 0.0010 Theta max 26.44
Hmin, Hmax -15 15
Kmin, Kmax -20 20
Lmin, Lmax -44 42

Refinement on F
R-factor 0.737 Weighted R-factor 0.768
Max shift/su 0.0014
Delta Rho min -1.25 Delta Rho max 3.35
Reflections used 11158 sigma(I) limit 3.00
Number of parameters 1037 Goodness of fit 1.131

Flack parameter-0.007(6)

```

## 17. Literatur zum experimentellen Teil

- [1] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.
- [2] (a) E. J. Corey, S. Pikul, *Org. Synth.* **1993**, *71*, 22-27. (b) D. Pini, A. Iuliano, C. Rosini, P. Salvadori, *Synthesis* **1990**, *11*, 1023-1024. (c) K. Saigo, N. Kubota, S. Takebayashi, M. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 931-932.
- [3] (a) M. Schönleber, R. Hilgraf, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2033-2038. (b) S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7240-7241. (c) I. Cabanal-Duvillard, P. Mangeney, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3877-2880.
- [4] (a) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2897-2899. (b) R. Hilgraf, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 61-77. (c) H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600-2604.
- [5] (a) B. Ramalingam, M. Neuburger, A. Pfaltz, *Synthesis* **2007**, *4*, 572-582. (b) C. A. Busacca, D. Grossbach, R. C. So, E. M. O'Brien, E. M. Spinelli, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 595-598.
- [6] J. Martinez, J. Laur, *Synthesis* **1982**, *11*, 979-981.
- [7] F. N. Hayes, E. Hansbury, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4172-4175.
- [8] I. Perillo, M. C. Caterina, J. Lopez, A. Salemo, *Synthesis* **2004**, *6*, 851-856.
- [9] L. R. Orelli, B. Garcia, R. A. Torres, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4857-4859.
- [10] (a) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2897-2899. (b) M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922. (c) H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600-2604. (d) M. G. Schrems, E. Neumann, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8274-8276. (e) M. G. Schrems, E. Neumann, A. Pfaltz, *Heterocycles* **2008**, *76*, 771-781.
- [11] W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 788-798.
- [12] J.-P. Ebran, P. Jubault, X. Pannecoucke, J.-C. Quirion, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 1637-1644.
- [13] S. Vargas, M. Rubio, A. Suárez, D. del Rio, E. Álvarez, A. Pizzano, *Organometallics* **2006**, *25*, 961-973.
- [14] (a) E. J. Corey, J. William Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 2647-2650. (b) P. Pellon, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4451-4452.
- [15] (a) K. X. Chen, F. G. Njorge, M. Sannigrahi, L. G. Nair, W. Yang, B. Vibulbhan, S. Venkatraman, A. Arasappan, S. L. Bogen, F. Bennett, V. Girijavallabhan, *PCT Int. Appl.* **2005**, WO2005085242 A1. (b) E. Slusarska, A. Zwierzak, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, *2*, 402-405. (c) M. S. Gibson, R. W. Bradshaw, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 919-930. (d) U. Ragnarsson, L. Grehn, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 285-289. (e) H. R. Ing, R. H. F. Manske, *J. Chem. Soc.* **1926**, 2348-2351. (f) K. Burgess, I. Henderson, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6949-6952.
- [16] (a) S.-L. You, J. W. Kelly, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1681-1683. (b) S.-L. You, H. Razavi, J. W. Kelly, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 83-85. (c) S.-L. You, J. W. Kelly, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9506-9509. (d) S.-L. You, J. W. Kelly, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 71-75. (e) S.-L. You, J. W. Kelly, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 241-249. (f) S.-L. You, J. W. Kelly, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2567-2570. (g) S.-L. You, S. Deechongkit, J. W. Kelly, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2627-2630.
- [17] (a) A. Ianni, S. R. Waldvogel, *Synthesis* **2006**, *13*, 2103-2112. (b) A. Fries, K. Hell-Momeni, I. Zündorf, T. Winckler, T. Dingermann, G. Dannhardt, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 1535-1542. (c) K. Borszeky, T. Mallat, A. Baiker, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3745-3753. (d) S. Uesato, K. Kobayashi, H. Inouye, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 927-940. (e) H. W. Coover Jr., M. A. McCall, J. B. Dickey, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1963-1966.
- [18] (a) M. A. Blanchette, W. Choy, J. T. Davis, A. P. Essenfeld, S. Masamune, W. R. Roush, T. Sakai, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2183-2186. (b) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863-927.
- [19] T. Yajima, C. Saito, H. Nagano, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10203-10215.
- [20] (a) C. C. Browder, F. P. Marmsäter, F. G. West, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3033-3035. (b) V. H. Dahanukar, S. D. Rychnovsky, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8317-8320.
- [21] J. Mulzer, K. Tiefenbacher, L. Tröndlin, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6508-6513.

## 18. Abkürzungsverzeichnis

$[a]_D^{20}$	spezifischer Drehwert
<i>abs.</i>	absolut
Ac	Acetyl
app.	Apparent
aq.	aqueous, wässrig
Ar	aryl
Arom.	Aromatisch
atm	physikalische Atmosphäre
BAr <sub>F</sub>	Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat
BH <sub>3</sub> *THF	Boran-Tetrahydrofuran Komplex
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
BIPI	Biphenylimidazolin
Bn	Benzyl
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
BoPhoz	( <i>R</i> )- <i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -diphenylphosphino-1-[( <i>S</i> )-2-(diphenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylamin
br	breit (IR und NMR)
brsm	based on recovered starting material
c	Konzentration
CD	Cyclodextrin (GC)
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	Homonuclear Correlation Spectroscopy
Cy	Cyclohexyl
$\delta$	chemische Verschiebung
d	Doublett
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCE	Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarisation Transfer
dest.	Destilliert
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DIBAL	Diisobutylaluminiumhydrid
DIOP	4,5-Bis-(diphenylphosphino-methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin, Hünig Base
DMAP	4-Dimethylamino-pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPEDA	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiamin
<i>dr</i>	Diastereomeric ratio
EA	Elementaranalyse
EDC	<i>N</i> -Ethyl- <i>N'</i> -(3-dimethyl-aminopropyl)-carbodiimid-hydrochlorid
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
EI	Elektroionisation
eq.	Äquivalent

## Abkürzungsverzeichnis

---

ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
FAB	Fast Atom Bombardment
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
ges.	gesättigt
h	Stunden
HATU	<i>O</i> -(7-Azabenzotriazol-1-yl)- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethyluroniumhexafluorophosphat
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMPA	Hexamethylphosphoramid
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HOBt	1-Hydroxy-benzotriazol
HPLC	High Performance Liquid Chromatographie
HRMS	High Resolution Mass Spectroscopie
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
<i>i</i>	iso
<i>i</i> PrOH	<i>iso</i> -Propanol
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
$J_{XY}$	Kopplungskonstante zwischen Kern X und Y
Kat.	Katalysator
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazan
konz.	konzentriert
L	Länge
M	molar (mol / l)
m	Multiplett (NMR), medium (IR)
$m_c$	Multiplett koppelnd
$M^+$	Molekülion
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MHz	Mega-Hertz
min	Minuten
ml	Milliliter
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse zu Ladung Verhältnis
NAB	3-Nitrobenzylalkohol
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
n. d.	Not determiniert
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
Np	Naphthyl
<i>o</i> Tol	<i>ortho</i> -Tolyl
OX	Oxazolin
PCC	Pyridiniumchlorochromat

---

Pd/C	Palladium auf Kohle
Ph	Phenyl
PHIM	Phosphin-Imidazolin
PHOX	Phosphinooxazolin
PPE	Polyphosphatester
ppm	parts per million ( $10^{-6}$ )
PPSE	Trimethylsilylpolyphosphat
Pr	Propyl
Py	Pyridin
q	Quartett
quant.	quantitativ
quint	Quintett
<i>rac.</i>	racemisch
$R_f$	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	singulett (NMR), strong (IR)
Smp.	Schmelzpunkt
sept	Septett
sext	Sextett
t	triplett
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
TBTU	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- <i>O</i> -(benzotriazol-1-yl)uronium Tetrafluorborat
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEA	Triethylamin
<i>tert</i>	tertiär
TFA	Trifluoressigsäure
Tf <sub>2</sub> O	Trifluoromethansulfonsäureanhydrid
THF	Tetrahydrofuran
ThrePHOX	von Threonin abgeleitete Phosphinit-Oxazoline
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TOF	turnover frequency
TON	turnover number
$t_R$	Retentionszeit
w	weak (IR)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl



## Lebenslauf

Name: Lars Tröndlin  
Anschrift: Im Mühlgarten 5, D-79418 Schliengen  
Geburtsdatum: 23. August 1977  
Geburtsort: Lörrach, Deutschland  
Nationalität: deutsch

## Ausbildung

Jun. 2006 – Feb. 2011	<b>Doktorarbeit</b> an der Universität Basel, Schweiz unter der Leitung von Prof. Dr. Andreas Pfaltz: „Entwicklung neuer P,N-Liganden und ihre Anwendung in der Iridium-katalysierten Hydrierung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern“
Okt. 2001 - Mai 2006	<b>Chemiestudium</b> an der Universität Basel, Schweiz Bachelor Abschluss März 2005 Master Abschluss Mai 2006 Masterarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Andreas Pfaltz: „Iridium-katalysierte enantioselektive Hydrierung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern“
Aug. 1998 - Jul. 2001	<b>Berufsausbildung</b> Lehre bei der Novartis Pharma AG als Chemielaborant
Juni 1997	<b>Abitur</b> am Technisches Gymnasium in Müllheim/Baden, Deutschland

## Weitere Tätigkeiten

Jan. 2007 - Dez. 2008	Assistentztätigkeit im organisch chemischen Praktikum für Studierende der Pharmazie und Biologie
Apr. 2005 - Jun. 2005	Praktikum in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas Wirth, School of Chemistry, Cardiff University, Wales, UK
Aug. 2001 - Okt. 2001	gearbeitet als Chemielaborant bei der Novartis Pharma AG in Basel
Aug. 1997 - Aug. 1998	Zivildienst in der Reha-Klinik Hausbaden in Badenweiler

Während meiner Ausbildung an der Universität Basel habe ich Vorlesungen und Seminare der folgenden Dozenten besucht:

M. Affolter, B. Baur, H.-U. Blaser, W. Bonrath, H. Burkhart, E. C. Constable, W. J. Gehring, B. Giese, P. C. Hauser, A. Herrmann, C. Housecroft, H. Huber, M. Jones Jr., T. Kaden, J. P. Maier, W. Meier, M. Meuwly, M. Oehme, P. Oelhafen, A. Pfaltz, H. Schneider, C. Schönenberger, U. Séquin, H. Siegel, M. Spiess, E. Stulz, A. Vedani, H. Walser, H. Wennemers, H.-J. Wirz, W.-D. Woggon, A. Zuberbühler.